

Estudo das propriedades magnéticas e de transporte no sistema RNiBC (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

JULIO CESAR TRÓCHEZ MONDRAGÓN

CBPF

Rio de Janeiro, Junho 1998

A minha família

Agradecimentos

Nestas linhas quero expressar meus agradecimentos a:

Profa. Elisa Baggio-Saitovitch, por dar-me a oportunidade de trabalhar em seu grupo, e pelo constante apoio recebido, mesmo nos momentos mais difíceis durante a realização de meu doutorado no CBPF.

Ao Prof. Dr. Constantino Tsallis, pelo seu interesse em receber-me no seu grupo, o que finalmente não foi possível, devido ao meu interesse em fazer trabalho experimental, mas que valeu pelo seu contato com a Profa. Elisa.

Ao CLAF e seus funcionários: Graça, Fátima, Alvanir, e os diretores Prof. Carlos Aragão e especialmente ao Prof. J. J. Giambiagi, in memoriam, pela ajuda durante minha instalação, pela bolsa concedida para iniciar meus estudos, o apoio constante e o estímulo para continuar o trabalho.

Ao Prof. Mohamed Elmassalami, com quem trabalhei durante a parte inicial desta tese.

Aos Profs. Serguey Bud'ko e Boris Giordanengo, pelas sugestões, discussões e ajuda na parte experimental deste trabalho.

À Dra. Magda B. Fontes, pelo ensino de várias técnicas experimentais, sua assistência constante na parte experimental e de tratamento de dados e também pelas correções e sugestões sobre a apresentação desta tese.

Ao Prof. Alberto Fernandes e funcionários do IME, pela utilização dos equipamentos de raios X e de EDS.

Aos Prof. Xia Sike, Fátima e funcionários do Depto de Materiais da PUC-Rio pela utilização do equipamento de raios X.

À Míryam Simões, Secretária da Pós-Graduação, funcionários da Biblioteca e do DME, pela ajuda sempre oportuna.

Ao engenheiro Eduardo Shigueo, pela assistência na parte computacional.

Aos Srs. Henrique Duarte e Ivanildo Aquino, pelo fornecimento do He e ajuda na operação dos sistemas criogênicos utilizados.

Aos colegas e amigos do laboratório de Efeito Mössbauer, Daioer, Angel, Victor, Edson, Ada, Susana, Jorge Musa, Jorge Luis, Javier, Marcus Tadeu, com os quais compartilho o dia a dia do meu trabalho.

E, finalmente, a todas as pessoas que de uma ou outra maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Nesta tese estudamos as propriedades magnéticas e de transporte de compostos da série RNiBC, com R=Er,Ho,Dy,Tb e Gd. A série RNiBC pertence a família de compostos $(RC)_m(NiB)_n$ com $n = 1$; $m = 2, 1$ com estrutura cristalina tetragonal derivada do tipo $ThCr_2Si_2$. O interesse no estudo destes compostos está ligado ao fato de que a família RNi_2B_2C apresenta supercondutividade coexistindo com magnetismo. Na família RNiBC somente para $R = Lu$ foi observada uma transição supercondutora com $T_c = 2,9$ K.

Durante a realização deste trabalho foram publicados por outros autores resultados de difração de nêutrons para $R = Er$ e Ho , tendo sido determinada uma estrutura ferromagnética para ErNiBC ($T_c = 4,7$ K) e antiferromagnética para o HoNiBC ($T_N = 9,8$ K). Assim, esperamos obter do nosso trabalho informações sobre o tipo de ordenamento magnético dos compostos DyNiBC, TbNiBC e GdNiBC.

A obtenção de amostras da série RNiBC de boa qualidade exigiu um esforço considerável. Assim, foi possível obter amostras de fase única conforme determinado pelas nossas medidas de difração de raios X e por medidas de difração de nêutrons realizadas pelo Dr. J. Lynn. Nosso estudo das propriedades magnéticas foi realizado através de medidas de susceptibilidade magnética AC, magnetização DC e magneto-resistência, e complementado com medidas de espectroscopia Mössbauer e difração de nêutrons. As temperaturas de ordem magnética determinadas através de medidas de susceptibilidade magnética AC dos compostos dopados com ^{57}Fe de DyNiBC, TbNiBC e GdNiBC são 15,4K, 15,3K e 14,2K respectivamente.

As propriedades de transporte na série RNiBC revelam um comportamento tipo metálico convencional para $T > 100K$. Abaixo da temperatura de transição a contribuição principal à resistividade é devida às interações de espalhamento entre elétrons e os momentos localizados do íon R que podem ser descritas, satisfatoriamente, através do modelo de onda de spin com

expressões distintas para o caso ferromagnético e antiferromagnético. Os ajustes realizados com expressões adequadas foram de boa qualidade para o caso dos compostos ErNiBC e HoNiBC. Nos compostos DyNiBC e TbNiBC os melhores ajustes dos dados experimentais foram obtidos com a expressão correspondente à ordem ferromagnética, consistente com os dados de magnetização e difração de nêutrons. O GdNiBC apresenta um comportamento linear da resistência elétrica em função da temperatura. Este comportamento não é esperado de acordo ao modelo de espalhamento de elétron-magnon, mas é consistente com o estado S do íon Gd^{+3} e gap nulo.

Finalmente é importante ressaltar que a variação da temperatura de ordem com o metal de terra rara não segue a escala de *de Gennes*, diferentemente do observado na série RNi_2B_2C .

Discutimos algumas das causas possíveis desta anomalia.

ABSTRACT

We have studied transport and magnetic properties of RNiBC compounds, with R = Er, Ho, Dy, Tb and Gd substitution. RNiBC system belongs to the family of compounds $(RC)_m(NiB)_n$ with $n = 1, 2$; $m = 1$ which has a tetragonal crystal structure close to the type $ThCr_2Si_2$. Studying these compounds is interesting because of the coexistence of superconductivity and magnetism in some RNi_2B_2C compounds. In the family RNiBC only for R = Lu a superconducting transition temperature is observed at $T_c = 2.9$ K.

During this work results of neutron diffraction were reported in the literature for R = Er and Ho, determining a ferromagnetic structure for ErNiBC ($T_c = 4.7$ K) and antiferromagnetic structure for HoNiBC ($T_N = 9.8$ K). The aim of this work is to obtain information about the type of magnetic ordering in the DyNiBC, TbNiBC and GdNiBC.

Much effort was needed to prepare clean and good quality samples of the compounds studied. The samples prepared are single phase as characterized by X-ray and neutron diffraction.

We have done measurements of AC susceptibility, DC magnetization and magnetoresistivity on these samples. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and neutron diffraction were also used to obtain complementary information. The magnetic ordering transition temperatures for the DyNiBC, TbNiBC and GdNiBC compounds are 15.4 K, 15.3 K and 14.2 K.

The transport properties of the RNiBC series show the conventional metallic behavior above 100K. Below the transition temperature the main contribution to the resistivity is due to electron-magnon interaction (the magnetic moments are localized on the R ions). A theoretical description of the resistivity can be obtained with a model based on this interaction, which distinguishes between ferromagnetism and antiferromagnetism. For the

ErNiBC and HoNiBC compounds, this model leads to a good qualitative description. For the DyNiBC and TbNiBC systems a good description could only be obtained for the ferromagnetic case. This is consistent with the observation through magnetization and neutron scattering. The resistivity of GdNiBC is linear below the magnetic transition, thus one cannot obtain a description within the model mentioned above, whereas this behavior could be due to the S state of Gd^{+3} with a zero gap.

Finally it is important to point out that the variation of the ordering transition temperature for different rare earths does not show a *de Gennes* scaling, in opposite to the observation on the RNi_2B_2C compounds. This behavior will be discussed.

SUMÁRIO

	Pág.
Introdução	1
Capítulo 1: Os Boro-Carbetos	5
1.1 Introdução	5
1.2 Composto do tipo	6
1.3. Compostos da série $(RC)(NiB)_2$	12
1.4 Compostos da série $(RC)_2(NiB)_2$	22
1.5 Estrutura de bandas nos compostos $LuNi_2B_2C$ e $LuNiBC$	27
Capítulo 2: Aspectos Teóricos	30
2.1 Magnetismo	30
2.2 Resistividade elétrica e magneto-resistividade $(R(T) _H)$	31
2.3 Magneto-resistência $(R(H) _T)$	41
2.4 Campo elétrico cristalino	43
Capítulo 3: Os Métodos Experimentais	47
3.1 Preparação das amostras	47
3.2 Medidas de difração de raios X	52
3.3 Os criostatos	53
3.4 Resistividade elétrica	56
3.4.1 Medidas de resistividade elétrica DC	56
3.4.2 Medida de resistividade elétrica AC	60
3.5 Magneto-resistência	62
3.6 Medidas de resistividade sob pressão	64

3.7	Susceptibilidade AC	64
3.8	Magnetização	70
3.8.1	Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)	70
3.8.2	Magnetômetro baseado em interferência quântica (SQUID)	72
Capítulo 4: Resultados Experimentais de YNiBC, LaNiBC e ScNiBC e		
Caracterização das Amostras de RNiBC		73
4.1	Introdução	73
4.2	Caracterização dos compostos YNiBC, LaNiBC e ScNiBC	75
4.3	Caracterização das amostras de RNiBC e $\text{RNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$ (R = Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd, Pr)	83
Capítulo 5: Resultados nos Compostos RNiBC (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er)		108
5.1	Medidas de difração de raios X	108
5.2	Medidas de susceptibilidade magnética AC	111
5.3	Medida de resistividade elétrica	116
5.4	Medida de resistividade sob pressão	119
5.5	Medidas de magnetização	122
5.6	Medidas de magneto-resistência	135
5.7	Medidas de difração de nêutrons e espectroscopia Mössbauer	149
Capítulo 6: Discussão dos Resultados		152
6.1	Difração de raios X	152
6.2	Susceptibilidade magnética	154
6.3	Resistividade Elétrica $(R(T) _{H=0})$	159
6.4	Resistividade sob pressão	170

6.5	Magnetização	173
6.6	Magneto-resistência	180
6.6.1	$R(H) _T$	180
6.6.2	$R(T) _H$	185
Capítulo 7: Conclusões		191
Apêndice 1		196
A.1	Difração de Nêutrons	196
A.1.1	O espalhamento paramagnético	198
A.1.2	O espalhamento por sistemas ferromagnéticos e antiferromagnéticos	199
Referências		200

Lista de Figuras

	Pág.
1.1.1 Estrutura cristalina do composto ThCr_2Si_2	5
1.2.1 Gráfico da função $F(2k_fR)$ que representa a polarização dos elétrons de condução pelos íons de terra rara	7
1.2.2 Comparação entre T_N obtido de medidas experimentais e por ajustes teóricos	9
1.3.1 Estrutura cristalina do composto $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$	13
1.3.2 Gráfico dos parâmetros de rede em função do raio iônico nos compostos $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$	14
1.3.3 Gráfico de algumas distâncias e ângulos relevantes na estrutura dos compostos $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$, em função do raio iônico da terra rara	15
1.3.4 Configurações magnéticas dos compostos $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ em baixa temperatura	17
1.3.5 T_N e T_c em função do fator de <i>de Gennes</i> nos compostos $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$	22
1.4.1 Estrutura Cristalina do LuNiBC	23
1.4.2 Estrutura magnética dos compostos ErNiBC e HoNiBC para temperaturas baixas	24
1.4.3 Ajustes das curvas da magneto-resistividade do ErNiBC , para vários campos reportada na literatura (ref. 23)	26
1.4.4 Isotermas da magneto-resistividade em função do campo aplicado no ErNiBC para diferentes temperaturas(ref. 23)	26
1.5.1 Densidade de estados em função da energia nos compostos $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e LuNiBC	28
2.2.1 Resistividade em função da temperatura para o Ta (ref. 78)	34
2.2.2 Representação esquemática de uma onda de spin	35
2.3.1 Magneto-resistência para um antiferromagneto de acordo a teoria de campo médio	43

3.1.1	Forno a arco utilizado para a fusão das amostras	51
3.2.1	Diagrama do sistema experimental para medida de difração de raios X	52
3.3.1	Diagrama do criostato <i>Janis</i> de fluxo	53
3.3.2	Diagrama do criostato <i>Oxford</i> de fluxo	55
3.4.1.1	Diagrama de Bloco do sistema de medida de resistividade elétrica DC	57
3.4.1.2	Porta-amostras do sistema de resistividade elétrica DC	58
3.4.1.3	Configuração dos contatos elétricos para medida da resistividade	59
3.4.2.1	Diagrama de bloco do sistema para medida da resistividade AC	61
3.5.1	Diagrama de bloco do sistema de medida da magneto-resistência	63
3.7.1	Esquema do haste da susceptibilidade	66
3.7.2	Esquema das bobinas secundárias utilizadas no sistema de medida da susceptibilidade	67
3.7.3	Diagrama de bloco do sistema de medida da susceptibilidade AC	69
3.8.1	Diagrama simplificado do sistema de medida da magnetização pelo método da amostra vibrante	71
3.8.2	Diagrama simplificado do funcionamento do magnetómetro SQUID	71
4.1.1	Espectro de difração de raios X dos compostos $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e LuNiBC (ref. 17)	74
4.2.1	Espectro de difração de raios X da amostra LaNiBC	76
4.2.2	Espectro de difração de raios X da amostra ScNiBC	76
4.2.3	Resistência normalizada em função da temperatura para as amostras LaNiBC e ScNiBC	77
4.2.4	Espectros de difração de raios X nas amostras de YNiBC	79
4.2.5	Medida de susceptibilidade magnética na amostra YNiBC (A86)	81

4.2.6	Medias de resistividade em função da temperatura nas amostras de YNiBC	82
4.3.1	Espectro de difração de raios X e χ'_{AC} na amostra de TmNiBC (A122)	84
4.3.2	Resistividade e magnetização na amostra TmNiBC	85
4.3.3	Espectro de difração de raios X e medida da susceptibilidade magnética na amostra de PrNiBC	87
4.3.4	Medidas de difração de raios X e $\chi'(T)$ na amostra de NdNiBC	88
4.3.5	Espectro de difração de raios X nas amostras de ErNiBC	90
4.3.6	Medida de susceptibilidade magnética nas amostras de ErNiBC	91
4.3.7	Espectro de difração de raios X nas amostras de HoNiBC	93
4.3.8	Espectro de difração de raios X após preparação de depois do tratamento térmico	94
4.3.9	Medidas de susceptibilidade magnética nas amostras de HoNiBC	95
4.3.10	Espectros de difração de raios X nas amostras de DyNiBC	97
4.3.11	Medida de χ'_{AC} nas amostras de DyNiBC	98
4.3.12	Espectros de raios X nas amostras de TbNiBC	100
4.3.13	Susceptibilidade magnética nas amostras de TbNiBC	101
4.3.14	Espectro de difração de raios X nas amostras de GdNiBC	103
4.3.15	Espectro de difração de raios X nas amostras de GdNiBC antes e depois do tratamento térmico	104
4.3.16	Medidas de susceptibilidade magnética nas amostras de GdNiBC	105
4.3.17	Medida de susceptibilidade magnética na amostra de Gd (D22) com diferentes regimens de esfriamento após tratamento térmico	106
4.3.18	Resistividade elétrica em várias amostras do composto GdNiBC	107
5.1.1	Espectros de difração de raios X nas amostras de RNiBC com R = Er, Ho, Dy,	

Tb, Gd	109
5.1.2 Espectros de difração de raios X nas amostras de $RNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$ com $R = Er, Ho, Dy, Tb$ e Gd	110
5.2.1 Medidas de susceptibilidade magnética nos compostos de Er, Ho, Dy, Tb e Gd não dopados	111
5.2.2 Medidas de susceptibilidade magnética nos compostos de $RNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$	112
5.2.3 Medidas de susceptibilidade nas amostras $TbNi^{11}BC$ e $DyNi^{11}BC$	115
5.3.1 Medidas de resistividade elétrica nos compostos $RNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$	117
5.4.1 Resistência em função da temperatura na amostra com Ho para vários valores de pressão aplicada	120
5.4.2 Resistência em função da temperatura na amostra com Tb para vários valores de pressão aplicada	121
5.4.3 T_M contra pressão nas amostras de $HoNiBC$ e $TbNiBC$	122
5.5.1 Magnetização a $T = 4,2$ K em função do campo magnético nas amostras de $ErNiBC$ e $HoNiBC$	123
5.5.2 Curvas de histerese para temperaturas entre $3,7K < T < 300K$ nas amostras $DyNiBC$	125
5.5.3 Várias curvas de histerese para temperaturas entre $3,7K < T < 300K$ nas amostras $TbNiBC$	126
5.5.4 Magnetização em função da temperatura para vários valores de campo magnético aplicado nas amostras com $DyNiBC$	127
5.5.5 Magnetização em função da temperatura para vários valores de campo magnético aplicado nas amostras com $TbNiBC$	129

5.5.6	Ciclo de histerese na amostra GdNiBC à $T = 2K$	131
5.5.7	M/H em função de temperatura da amostra GdNiBC (D30)	132
5.5.8	Curvas de $M(T) \Big _H$ da amostra de GdNiBC (D30) resfriando com e sem campo magnético	132
5.5.9	Magnetização em função do campo magnético a $T = 4,2K$ nas amostras com Er e Ho para duas orientações diferentes respeito do campo magnético aplicado	134
5.6.1	Magneto-resistência em função do campo aplicado na amostra com Er	135
5.6.2	Magneto-resistência em função do campo aplicado na amostra com Ho	136
5.6.3	Magneto-resistência em função do campo aplicado na amostra com Dy	137
5.6.4	Magneto-resistência em função do campo aplicado na amostra com Tb	138
5.6.5	Magneto-resistência em função do campo aplicado na amostra com Gd	139
5.6.6	Magneto-resistência em função da temperatura para vários campos aplicados na amostra com Er (D07)	141
5.6.7	Magneto-resistência em função da temperatura para vários campos aplicados na amostra com Ho (A120)	142
5.6.8	Magneto-resistência em função da temperatura para vários campos aplicados na amostra com Dy (D53)	143
5.6.9	Magneto-resistência em função da temperatura para vários campos aplicados na amostra com Tb (A130)	145
5.6.10	Magneto-resistência em função da temperatura para vários campos aplicados na amostra de Tb (D24)	146
5.6.11	Magneto-resistência em função da temperatura para vários campos aplicados na amostra com Gd (D30)	147

5.6.12	$R(H) _T$ a $T = 4,2K$ para duas orientações em relação ao campo magnético nas amostras com Er e Ho	148
5.6.13	$R(T) _H$ para duas orientações diferentes das amostras em relação ao campo magnético	149
6.1.1	Parâmetros dos compostos RNiBC em função do raio iônico da terra rara	152
6.1.2	relação c/a em função do raio iônico da terra rara	154
6.2.1	Temperatura de ordem em função do fator <i>de Gennes</i> nos compostos RNi_2B_2C e RNiBC	156
6.2.2	θ_P e T_N em função do fator de Gennes nos compostos RNiBC	159
6.3.1	Ajuste da curva da resistência simples no composto de Er	163
6.3.2	Ajuste da curva da $R(T) _H$ no composto de Ho	163
6.3.3	Ajustes das curvas da resistência simples nos compostos de Dy e Tb	165
6.3.4	Resistência em função da temperatura no composto de Gd	166
6.3.5	Estrutura de bandas dos compostos $LuNi_2B_2C$ e LuNiBC	168
6.3.6	$R(T) _H$ para o composto $GdNi_2Si_2$	168
6.4.1	Resistência a $T = 235K$ em função da pressão nos compostos de Tb e Ho	172
6.5.1	Diagrama simples de uma rede cúbica com os parâmetros de acoplamento entre os momentos magnéticos	177
6.5.2	Diagrama de fase resultante do modelo ANNNI com competição de interações	178
6.5.3	Diagrama da estrutura cristalina nos compostos RNiBC e RNi_2B_2C	179
6.6.1.1	Esquema do modelo da magneto-resistência para o GdNiBC	
6.6.1.2	Curva de $R(H) _T$ do GdNiBC e simulações magneto-resistência usando os	

dados da magnetização	183
6.6.1.3 Diagramas de fase dos compostos RNiBC	184
6.6.2.1 Ajustes da $MR(T) _H$ do ErNiBC e Δ obtido do ajuste no composto ErNiBC	186
6.6.2.2 Ajustes da $MR(T) _H$ do HoNiBC e Δ obtido do ajuste	187
6.6.2.3 Ajustes da $R(T) _H$ dos compostos DyNiBC e TbNiBC	189
6.6.2.4 Comportamento do “gap” com campo magnético nos compostos Dy e Tb	190
A.1.1 Representação esquemática da interação neutron-atomo magnético	197

Lista de Tabelas

	Pág.
1.3.1 Dados da temperatura de ordem e estrutura magnética de alguns compostos da série RNi_2B_2C	20
3.1.1 Lista de compostos preparados	48
4.2.1 Parâmetros de rede nos compostos de $YNiBC$	80
5.2.1 T_N e θ_P dos compostos $RNiBC$ e $RNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$	114
5.2.2 T_N e θ_P das amostras $DyNi^{11}BC$ (D55) e $TbNiBC$ (D56)	115
5.3.1 Resultados das medidas de resistividade nos compostos $RNiBC$	119
5.5.1 Resultados das medidas de magnetização nas amostras $RNiBC$	131
5.6.1 Resultados experimentais dos compostos $RNiBC$	151
6.3.1 Resultados dos ajustes dos dados da $R(T) \Big _{H=0}$	164
6.6.2.1 Resultados dos ajustes da $R(T) \Big _H$ no composto $ErNiBC$	187
6.6.2.2 Resultados da $R(T) \Big _H$ no composto $HoNiBC$	188
6.6.2.3 Resultados da $R(T) \Big _H$ no composto $DyNiBC$	190
6.6.4 Resultados da $MR(T) \Big _H$ no composto $TbNiBC$	190

INTRODUÇÃO

Recentemente foi descoberta uma nova família de sistemas intermetálicos quaternários, denominados boro-carbetos [1]. A fórmula química geral desta família é escrita como $(RC)_m(TB)_n$ onde $m = 1$ ou 2 e $n = 2$ sendo $R = U, Th, Y,$ e terras raras; $T =$ metal de transição. A estrutura cristalina destes compostos é uma variante da estrutura tetragonal do $ThCr_2Si_2$ ($I/4mmm$) [2]. A grande variedade observada nas propriedades físicas nos boro-carbetos é possivelmente um reflexo da semelhança da sua estrutura cristalina com a dos compostos do tipo $ThCr_2Si_2$. Estes últimos têm sido muito estudados, pois a riqueza de suas propriedades atraiu grande interesse de pesquisadores teóricos e experimentais de estado sólido [3].

A série $RC(TB)_2$ tem sido a mais intensamente estudada pelo fato de alguns compostos possuírem propriedades supercondutoras com valor de T_C (o $LuNi_2B_2C$ com $T_C = 16,5K$ e o YNi_2B_2C com $15,6K$) [4] consideravelmente alto quando comparado ao T_C de outros sistemas intermetálicos supercondutores [5]. Os compostos de $RC(NiB)_2$, $R = Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Sm, Nd, Pr$ e Ce exibem propriedades magnéticas exóticas e/ou supercondutividade. Por exemplo, o $YbNi_2B_2C$, é um fermion pesado ($\gamma \sim 500$ mJ/mol K) [6] e o $CeNi_2B_2C$ apresenta comportamento de valência intermediária [7]. A temperatura crítica destes compostos varia desde $T = 23K$, para uma fase ainda não determinada do $Y-Pd-B-C$ [8], até $T = 6K$ para o $DyNi_2B_2C$ [9].

Em geral, o magnetismo nos compostos $(RC)_m(NiB)_2$ depende da terra rara (R) e das distâncias entre as camadas $R-C$, que estão separadas pelas camadas de $Ni-B$. Nos compostos $RC(NiB)_2$, que se ordenam magneticamente (na sua maioria antiferromagneticamente), as temperaturas de transição variam desde $T = 19,5K$, para o $GdNi_2B_2C$, até $T = 1,5K$, para o $TmNi_2B_2C$. Essas temperaturas seguem razoavelmente a escala de Gennes [10, 11]. Isto

implica que o acoplamento entre os momentos magnéticos é feito principalmente via as interações indiretas dos íons através dos elétrons de condução; sendo a interação dipolar magnética menos importante [12]. A influência do campo cristalino nestes compostos é evidente, pois no caso dos compostos $RC(NiB)_2$ ($R = Dy, Ho, Er, Tm$) existe uma forte anisotropia magnética, como observado por medidas de magnetização em função do campo em monocristais de RNi_2B_2C [11].

A complexidade da estrutura magnética destes compostos é mais notável no caso do $HoNi_2B_2C$, que apresenta um estado helicoidal para $T < 8,5K$; com um "período" de 24 unidades de célula para uma rotação completa dos momentos do Ho. Em $T = 6,3K$ ocorre modulação dos momentos magnéticos do Ho ao longo do eixo a e para $T < 5K$ o sistema torna-se antiferromagnético. Entre $6K < T_{C1} < 8K$ e para $T < 5K$ o $HoNi_2B_2C$ é supercondutor [13, 14]. Este comportamento (reentrante) do $HoNi_2B_2C$ é um exemplo de competição entre supercondutividade e magnetismo, e já foi observado em outros sistemas intermetálicos, por exemplo, no composto de Chevrel $HoMo_6S_8$ [15] e também no $ErRh_4B_4$ [16].

Outra série de compostos pertencente a nova família de boro-carbetos é $(RC)_2Ni_2B_2$ que é o tema desta tese. A diferença em relação a série anterior, é que esta apresenta um plano a mais de R-C, formando bi-planos R-C que são intercalados com as camadas de Ni_2B_2 . Os compostos já estudados nesta série são: o $LuNiBC$, supercondutor com $T_C \sim 2,9K$ a pressão ambiente [17], o $HoNiBC$ e o $ErNiBC$, que não apresentam supercondutividade até a temperatura mais baixa medida, $T = 2K$ [18]. Medidas de difração de nêutrons no $HoNiBC$ e no $ErNiBC$ mostraram que o $HoNiBC$ é um antiferromagneto com $T_N = 9,8K$, e o $ErNiBC$ é um ferromagneto com $T_C = 4,5K$. Os momentos magnéticos destes dois compostos apresentam alinhamentos diferentes em relação aos eixos cristalográficos, sendo no primeiro perpendicular e no segundo paralelo a direção do eixo c, respectivamente, e não exibem

modulação de seus momentos a baixas temperaturas, como acontece nos compostos $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Cálculos de estrutura de bandas dos compostos $\text{LuC}(\text{NiB})_2$ e $(\text{LuC})_2(\text{BNi})_2$ permitem inferir que o comportamento eletrônico destes sistemas é tridimensional, embora sua estrutura cristalina esteja baseada em camadas de R-C intercalados por camadas de Ni_2B_2 paralelas ao plano ab [19]. Estes cálculos mostraram que a principal contribuição ao nível de Fermi é devida principalmente aos elétrons 3d do Ni. As estruturas eletrônica do $\text{LuC}(\text{NiB})_2$ e do $(\text{LuC})_2\text{Ni}_2\text{B}_2$ são diferentes e isto se reflete no comportamento da densidade de estados $N(E)$ de cada um deles; assim, o composto $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ apresenta um máximo no nível de Fermi ($N(E_F)$), enquanto que o LuNiBC apresenta um mínimo em $N(E_F)$. De acordo com os resultados da teoria de Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS), o alto valor de T_C no $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ está relacionado com o maior valor $N(E_F)$, o contrário ocorrendo para o LuNiBC .

Uma característica importante nestes compostos $(\text{RC})_m(\text{BNi})_2$ [12], e também em alguns da série RT_2Ge_2 (com T = metal de transição, e estrutura do tipo ThCr_2Si_2) [20], é que o elemento de transição (exceto no caso do Mn) não tem momento magnético. Isto foi utilizado por D. R. Sánchez et al. [21] para estudar a nível local, a ausência de supercondutividade no $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ para $2\text{K} < T < 300\text{K}$, e no $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, entre $5 < T < 6,3$ e o reordenamento dos spins no $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ a $T = 13,6\text{K}$ [22].

Nos compostos RNiBC e $(\text{RC})_2(\text{NiB})_2$ existe uma forte interação ferromagnética dos momentos da terra rara no plano R-C (intraplanar), porém o estado fundamental dos spins é estabelecido pelas interações entre os planos R-C ao longo do eixo c (interplanar) que depende criticamente da distância entre os planos R-C e a terra rara.

Um trabalho recente nesta série, publicado em 1996 por Zhou et al. [23], mostra através de

medidas de susceptibilidade AC com campo magnético aplicado e magneto-resistência, o comportamento magnético do composto ErNiBC na forma policristalina. Sua análise fez uso de um modelo que descreve o comportamento da resistividade em sistemas ferromagnéticos com ondas de spin, com a relação de dispersão de magnons escrita na forma $w_q = \Delta + Dq^2$ [24]. O comportamento magnético obtido da resistividade para vários campos magnéticos aplicados está de acordo com o ordenamento ferromagnético obtido, por medidas de difração de nêutrons para o ErNiBC.

No presente trabalho nos propomos estudar os mecanismos responsáveis pelo ordenamento magnético nos compostos da série: $(RC)_2(NiB)_2$ com $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$. Com este objetivo investimos fortemente na preparação de amostras de boa qualidade e utilizamos várias técnicas de medição das propriedades físicas das mesmas, como: *resistividade, magnetoresistividade, resistividade sob pressão, susceptibilidade e magnetização*. Além disso, utilizamos os resultados de medidas de efeito Mössbauer^(*) realizadas em amostras dopadas com 1% de ^{57}Fe , em substituição ao correspondente de átomos de Ni, com a finalidade de obter informação local sobre a vizinhança do Ni. Esta informação é útil na determinação do possível estado fundamental dos spins nestes compostos. Produzimos também amostras de boa qualidade com o propósito de fazer medidas de difração de nêutrons e relaxação do spin no muon (μSR^+) para esclarecer as estruturas magnéticas destes compostos, a baixas temperaturas. O interesse em determinar o papel da dupla camada de R-C foi a motivação principal para estudar as propriedades físicas nos compostos $(RC)_2Ni_2B_2$.

(*) Este trabalho constitui uma parte da tese de doutorado do outro aluno do laboratório e somente alguns resultados mais importantes serão citados aqui, apenas para complementar as interpretações dos resultados descritos.

CAPÍTULO 1

OS BORO-CARBETOS

1.1 Introdução

A semelhança estrutural entre os boro-carbetos $(RC)_n(TB)_m$ (onde R = terra rara, Y, Sc, T = metal de transição) e os compostos $ThCr_2Si_2$ leva a uma certa correspondência entre as propriedades elétricas e magnéticas destas duas famílias. Em nossa abordagem sobre algumas peculiaridades das propriedades físicas dos boro-carbetos, nos baseamos no que se conhece dos compostos tipo RM_2X_2 , já amplamente estudados. A figura 1.1.1 mostra a estrutura dos compostos da família RM_2X_2 , onde R = terra rara ou actínideo, M = metal de transição e X = Ge ou Si.

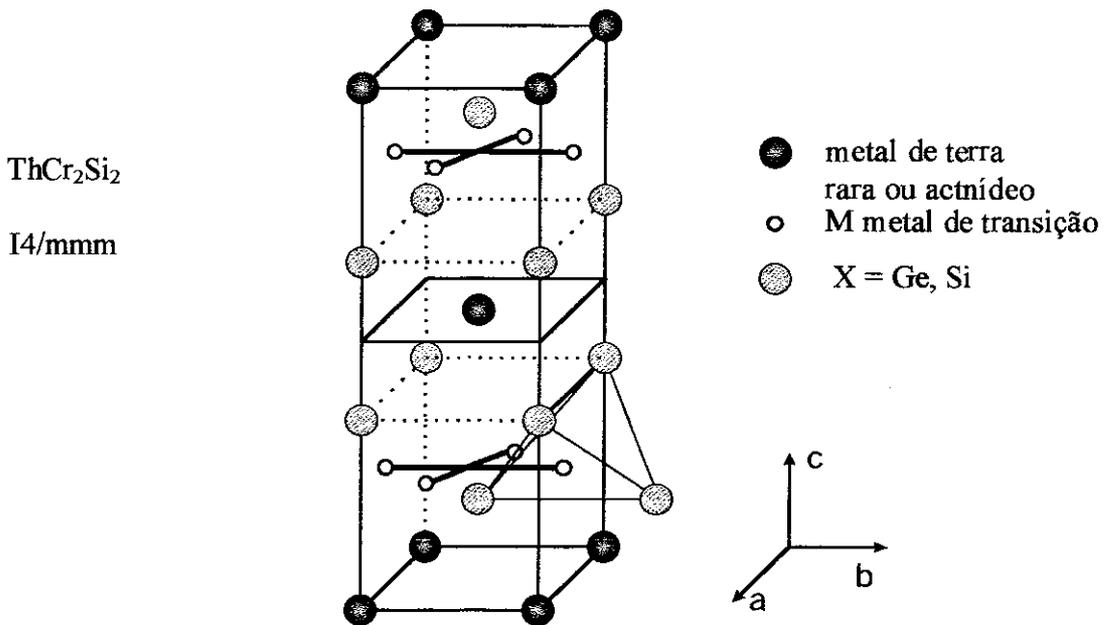


Figura 1.1.1 Estrutura cristalina do composto $ThCr_2Si_2$, apresentando as ligações entre os átomos.

1.2 Compostos do tipo $ThCr_2Si_2$

O grupo de compostos com estrutura cristalina tipo $ThCr_2Si_2$ [2] apresenta uma grande variedade de propriedades físicas, por exemplo, o $CeCu_2Si_2$ é um fermion pesado [25], o $EuCu_2Si_2$ e o $YbCu_2Si_2$ apresentam flutuação de valência [26, 27, 28], comportamento este que é consequência da instabilidade nas propriedades eletrônicas dos íons de Ce, Eu e Yb [29]. Algumas anomalias magnéticas ocorrem nestes compostos. Por exemplo na série RCu_2Si_2 com $R = Tm, Er, Ho, Dy$ e Tb , há um desvio da dependência dos valores de T_N com R , tomando como base o valor de T_N para o $GdCu_2Si_2$ (onde existe só interação do spin entre os átomos de Gd), em relação aos fatores de *de Gennes*. Schlabitz et al. [30] sugeriram que existe um ligeiro deslocamento no comportamento Curie-Weiss destes compostos para temperaturas abaixo de 100 K devido, aparentemente, ao campo elétrico cristalino (CEC). Budkowski et al. [31] fizeram uma comparação entre os valores da temperatura de transição magnética (T_{ac}) obtidas usando o modelo de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), e as obtidas levando em conta a interação do CEC. A forma essencial de interação indireta entre os íons magnéticos foi introduzida por Ruderman e Kittel [32] para descrever as interações hiperfinas entre os momentos nucleares. Esta foi depois aplicada à interação de troca entre os momentos localizados através dos elétrons de condução [33, 34]. O hamiltoniano que descreve esta interação é dado por:

$$\mathcal{H} = -2J_{sf} \mathbf{s} \cdot \mathbf{S} \quad (1.2.1)$$

onde \mathbf{s} é o spin do elétron de condução, e \mathbf{S} é o spin dos elétrons f e J_{sf} a integral de troca.

A energia de uma interação indireta entre o i -ésimo elétron e o j -ésimo íon f é dada por:

$$E = \frac{18\pi n^2}{E_F} J_{sf} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S}_j F(2k_F R_{ij}) \quad (1.2.2)$$

Onde n é a densidade de elétrons de condução, E_F é a energia de Fermi, $F(2k_F R_{ij})$ é uma função da forma: $F(x) = (x \cos x - \sin x) / x^4$ com $x = 2k_F R_{ij}$, sendo R_{ij} a distância entre o i -ésimo elétron de condução e o j -ésimo íon $4f$ e k_F é o raio da esfera de Fermi. A função $F(2k_F R_{ij})$ representa a polarização dos elétrons de condução pelos momentos magnéticos dos elementos $4f$. A figura 1.2.1 mostra a variação da função $F(2k_F R_{ij})$ como função do parâmetro $k_F R$, sendo R a distância entre os íons $4f$. Com esta energia de interação pode-se obter a expressão para a temperatura paramagnética de acordo com o modelo de Curie, θ_p , usando o modelo de campo molecular [35], assim:

$$\theta_p = -\frac{3\pi Z^2}{E_F k_B \Omega^2} J_{sf} (g_J - 1)^2 J(J+1) \sum_{i \neq 0} F(2k_F R_i) \quad (1.2.3)$$

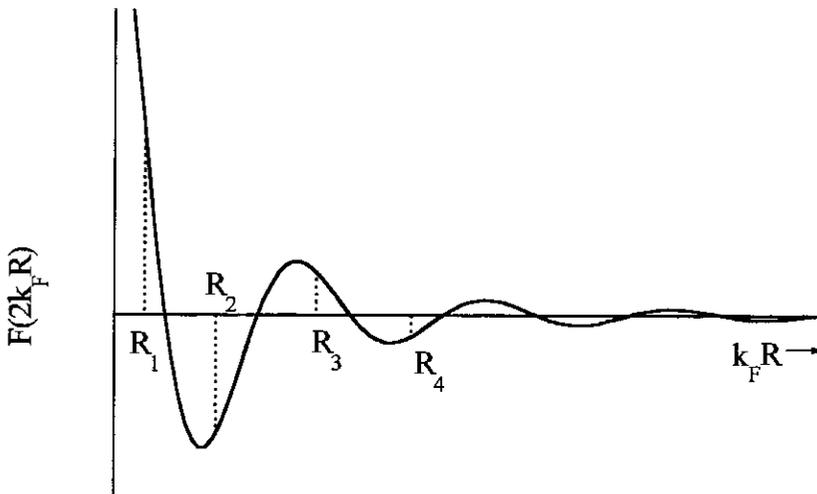


Figura 1.2.1 Representação esquemática da função $F(2k_F R)$ que representa a polarização dos elétrons de condução, pelos elétrons $4f$ de terra rara. Os valores R_1 , R_2 , R_3 e R_4 são as distâncias entre os íons magnéticos mais próximos.

onde Z é o número de elétrons de condução, Ω é o volume por átomo, e E_F a energia de Fermi obtida da aproximação de campo molecular, g_J é o fator de Landé, J é o momento angular total. Com esta relação Budkowski [31] calculou as temperaturas T_{ac} a partir dos valores de J_{sf}

estimados a partir de dados experimentais de medidas magnéticas e de transporte. O valor de J_{sf} calculado, em alguns casos, resultou ser negativo o que pode ser atribuído a uma mistura entre as bandas de energia. Os valores de T_{ac} calculados, usando a expressão 1.2.1, concordaram com os valores da escala de *de Gemmes*, como era o esperado. Porém, para determinar T_N e explicar a anisotropia na série RCu_2Si_2 , foi necessário considerar os efeitos do campo cristalino. Isto foi feito usando o modelo aproximado de campo molecular de Noakes e Shenoy [36], com o hamiltoniano do campo cristalino expresso como:

$$\mathcal{H}_{CEC} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (1.2.4)$$

onde:

$$B_l^m = A_l^m \langle r^l \rangle_{4f} \theta_l (1 - \sigma_l) \quad (1.2.5)$$

onde os O_l^m são os operadores de Stevens, θ_l ($\theta_l = \alpha_l$) é o fator de Stevens, $\langle r^l \rangle_{4f}$ é o momento l da função radial $4f$, σ_l é um fator de “blindagem” e A_l^m é um parâmetro do CEC [37]. Para avaliar os termos do CEC (expressões 1.2.4 e 1.2.5) em cada um dos compostos foram usados dados experimentais [38, 39, 40]. Uma primeira tentativa foi calcular T_{ac} para esta série, utilizando o hamiltoniano 1.2.4 completo e os dados experimentais de medidas de calor específico do $TmCu_2Si_2$ [38, 39]. Para os outros elementos da série foram calculados os valores de B_l^m usando a expressão 1.2.5, supondo que A_l^m é constante em toda a série RCu_2Si_2 . A temperatura T_{ac} calculada foi comparada com os valores experimentais (T_N) para cada composto da série. O resultado obtido apresentou ainda algumas discrepâncias. Uma nova tentativa foi feita, neste caso considerando apenas o termo B_2^0 , cujo valor foi obtido através de medidas de espectroscopia Mössbauer do $GdCu_2Si_2$ [40], e calculando os B_2^0 dos outros compostos como no caso anterior. Esta nova tentativa deu melhores resultados, sendo

que os valores T_{ac} calculados ficaram mais próximos dos valores experimentais de T_N . Este resultado concorda com o fato de que o termo dominante B_2^0 no hamiltoniano \mathcal{H}_{CEC} está associado à direção de fácil magnetização, no caso da série de RCu_2Si_2 esta direção é paralela ao eixo c [41]. A figura 1.2.2 apresenta os valores experimentais de T_N para os compostos da série RCu_2Si_2 e os valores calculados, levando em conta a interação do campo cristalino, como já descrito acima.

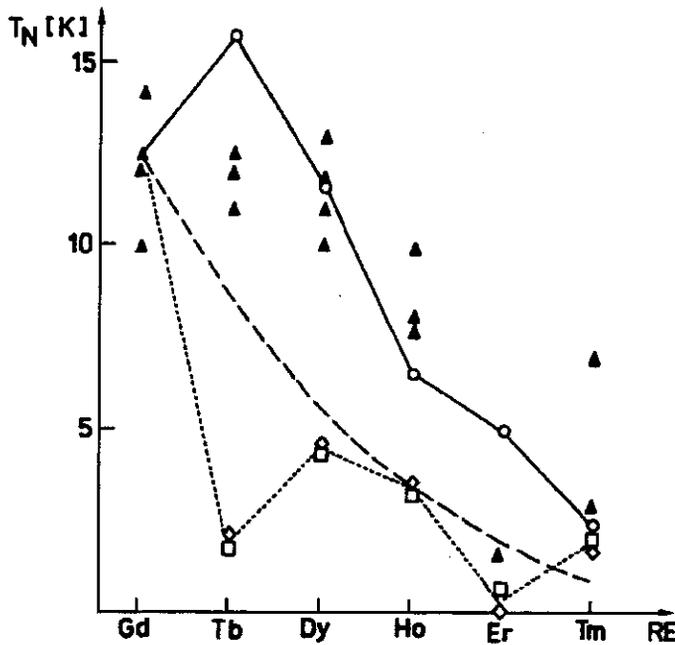


Figura 1.2.2 Comparação dos diferentes valores obtidos para a temperatura de transição nos compostos RCu_2Si_2 . Os Δ pretos correspondem aos valores de T_N experimentais; a linha tracejada, com variação suave, representa a escala de Gennes tomando o valor de T_N do composto de Gd como referência. Os círculos são os valores calculados da T_{ac} com os B_2^0 obtidos a partir de dados experimentais de calor específico (refs. 38, 39). Os \square são os valores de T_{ac} obtidos quando se consideram todos os termos do hamiltoniano do campo cristalino, aqui também os B_n^m são calculados dos dados experimentais de espectroscopia Mössbauer ref. 39. Finalmente os romboides, são os T_{ac} determinados usando todos os termos B_n^m quando estes são obtidos de medidas de calor específico ref. 40 (A figura é da ref. 31).

Outra família de compostos de terra rara já bastante estudada é a do CeT_2X_2 (T = metal de transição, $X = Ge, Si$). Por exemplo: o $CeCu_2Ge_2$ e o $CeCu_2Si_2$ são fermions pesados, sendo o primeiro antiferromagnético com $T_N = 4,1$ K [42], e o segundo supercondutor com $T_C \sim 0,6$ K

e $\gamma \sim 1 \text{ J/mol K}^2$. O CeNi_2Ge_2 [43] apresenta comportamento tipo paramagnetismo de Pauli com alto valor de $\chi(0)$ e o valor de $\gamma(T) \sim 300 \text{ mJ/mol K}^2$, e o CeNi_2Si_2 que é um sistema de valência intermediária [44]. Nesta família de compostos a competição entre as interações RKKY e Kondo determinam as propriedades do seu estado fundamental. O estado fundamental magnético é determinado pelas interações entre os momentos magnéticos do Ce através dos elétrons de condução (interações RKKY), onde a energia correspondente ao estado magnético no composto é $E_{\text{RKKY}} \propto N(E_F)J$, sendo $N(E_F)$ a densidade de estados no nível de Fermi, e J a integral de troca entre os momentos dos elétrons $4f$ do Ce.

Uma interação que pode ocorrer nestes sistemas é a do tipo Kondo, que se estabelece devido às interações antiferromagnéticas dos elétrons $4f$ com os elétrons de condução, produzindo uma redução no momento do Ce. A "blindagem" do momento magnético do Ce leva a um estado fundamental não magnético, sendo $E_K \propto e^{\frac{-1}{N(E_F)J}}$ a energia correspondente a esse estado. A dependência destas duas interações (RKKY e Kondo) com J é o que determina o estado fundamental do sistema. Assim, para J pequeno $E_{\text{RKKY}} \gg E_K$, e predomina o estado fundamental magnético no sistema. Se J é grande $E_K \gg E_{\text{RKKY}}$, neste caso predomina o efeito Kondo no sistema. O comportamento destes sistemas é qualitativamente explicado pelo modelo Doniach [45, 46].

A estrutura eletrônica em todos estes compostos mostra que a banda de condução é formada majoritariamente de elétrons $3d$, $4d$ ou $5d$ dos elementos de transição. Em geral, os mecanismos que produzem os diferentes comportamentos magnéticos nestes compostos são determinados pela interação de troca entre os momentos dos íons magnéticos R e os elétrons de condução. Outros fenômenos presentes nestes compostos podem ser exemplificados:

1.- O composto GdNi_2Si_2 é um antiferromagneto a baixa temperatura, e apresenta um mínimo na curva da resistividade elétrica para temperaturas acima de T_N [47]. Este mínimo não pode ser atribuído ao efeito Kondo, devido ao caráter localizado dos momentos magnéticos do Gd. Além disso o Ni não possui momento na estrutura tipo ThCr_2Si_2 . Medidas de magneto-resistência em função do campo magnético para temperatura fixa, realizadas neste composto, mostram que $\frac{\Delta R}{R} \propto H^2$, o que é típico de sistemas com flutuações de spin [29], este comportamento da magneto-resistência persiste ainda abaixo da temperatura de ordem.

2.- Nos compostos com elementos de terra rara (R), as interações entre os íons R são descritas pelo modelo RKKY, onde $k_B T_{\text{RKKY}} \propto (g_j - 1)^2 J(J+1)$, sendo $(g_j - 1)^2 J(J+1)$ o fator de *de Gennes*. Os compostos da série RCu_2Si_2 quando $R = \text{Tm-Tb}$ são antiferromagnéticos a baixas temperaturas. Porém, os valores de T_N não seguem a escala de *de Gennes*, como esperado. O desvio no comportamento esperado das temperaturas de ordem com R para estes sistemas é atribuído a interação do campo elétrico cristalino com os íons magnéticos induzindo o desdobramento os níveis de J_z [31], como será discutido no capítulo 6. Outro efeito do campo cristalino nestes compostos aparece no comportamento da resistividade do CeRu_2Ge_2 que, a temperaturas $T \gg T_C$, aumenta de forma logarítmica com a temperatura. Isto é característico do espalhamento incoerente dos elétrons térmicamente excitados nos estados f desdobrados pelo campo cristalino (CEC) [48].

1.3 Compostos da série $(RC)(NiB)_2$

Os compostos desta série possuem uma estrutura cristalina similar ao $LuNi_2B_2C$, que é uma estrutura tetragonal com simetria $I4/mmm$. Ela pode ser vista como uma modificação da estrutura do $ThCr_2Si_2$ [2], com os carbonos (C) adicionados aos planos da terra rara (vide figuras 1.1.1 e 1.3.1) e os planos Lu-C alternam-se com as camadas Ni_2B_2 em proporção de 1:1. O carbono entre as ligações boro-boro (B-B) produzem a expansão do parâmetro de rede c e a contração do parâmetro de rede a . Sendo a estrutura do $LuNi_2B_2C$ tetragonal, ela pode ser vista como um sistema constituído de planos, análogo ao dos compostos cerâmicos supercondutores de alto T_C .

Cálculos de estrutura de bandas, feitos no $LuNi_2B_2C$ mostraram que o nível de Fermi coincide com um pico na densidade de estados, com uma maior contribuição dos elétrons da camada 3d do Ni [19]. A maioria dos átomos de terra rara pode substituir o Lu, desta maneira a série RNi_2B_2C é isomorfa ao composto $LuNi_2B_2C$. Os parâmetros de rede dos compostos de RNi_2B_2C variam com o raio iônico da terra rara, assim: o parâmetro a decresce e o parâmetro c aumenta com o raio iônico da terra rara, resultando em um aumento no volume (vide fig. 1.3.2). Esta variação regular dos parâmetros de rede não inclui o $CeNi_2B_2C$ devido ao comportamento de valência intermediária dos elétrons $4f$ do Ce [49, 50]. O comportamento dos parâmetros de rede nos compostos da família RNi_2B_2C , em função da temperatura, apresenta o mesmo comportamento que em função do raio iônico, ou seja, a (b) aumenta e c diminui quando a temperatura aumenta [12]. Distâncias e ângulos relevantes na estrutura em função do raio iônico da terra rara são mostrados na fig. 1.3.3.

Para entender o comportamento dos parâmetros de rede, é necessário saber como variam as distâncias atômicas e os ângulos relevantes nesta estrutura em função do raio iônico da terra

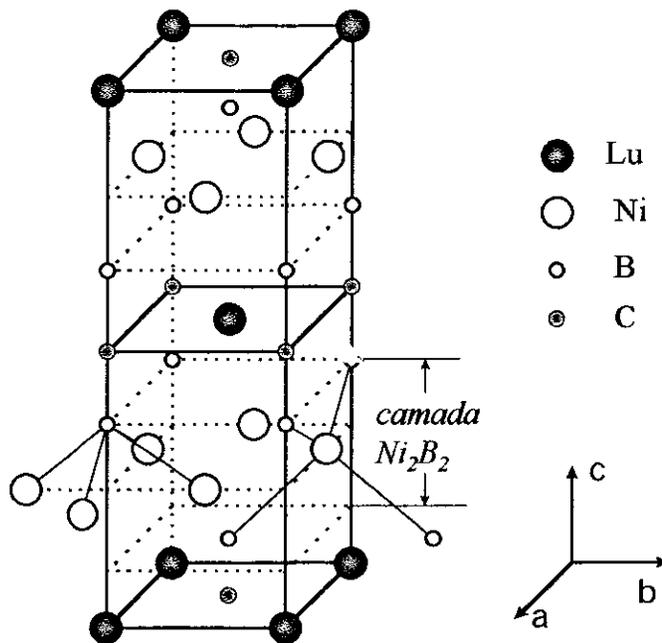


Figura 1.3.1 Estrutura cristalina do composto $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mostrando as ligações entre os átomos.

rara (vide fig. 1.3.1). Assim, a área cresce no plano basal com o aumento do raio iônico. A distância entre os íons de boro e carbono ao longo do eixo c quase não muda, indicando que esta ligação é forte. O eixo c é definido pelas ligações entre os íons B-C-B-R (vide fig. 1.3.1) e a distância B-C-B praticamente não depende da terra rara, enquanto que a distância R-B e R-C no eixo c tem uma variação mais acentuada (vide fig. 1.3.3). A outra parte do “quebra cabeça” da estrutura cristalina nos compostos $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ é a distância das ligações Ni-B, que não varia sensivelmente com o raio iônico da terra rara. Se a separação entre átomos de níquel e boro não muda, então deve haver variação dos ângulos formados pelas ligações interatômicas B-Ni-B e também na espessura da camada Ni_2B_2 , como é mostrado na fig. 1.3.3 c e d. Ocorre um aumento no ângulo B-Ni-B formado por dois átomos de B no plano ab com uma diminuição na espessura da camada Ni_2B_2 . As peculiaridades na estrutura destes compostos se refletem nas suas propriedades magnéticas e supercondutoras.

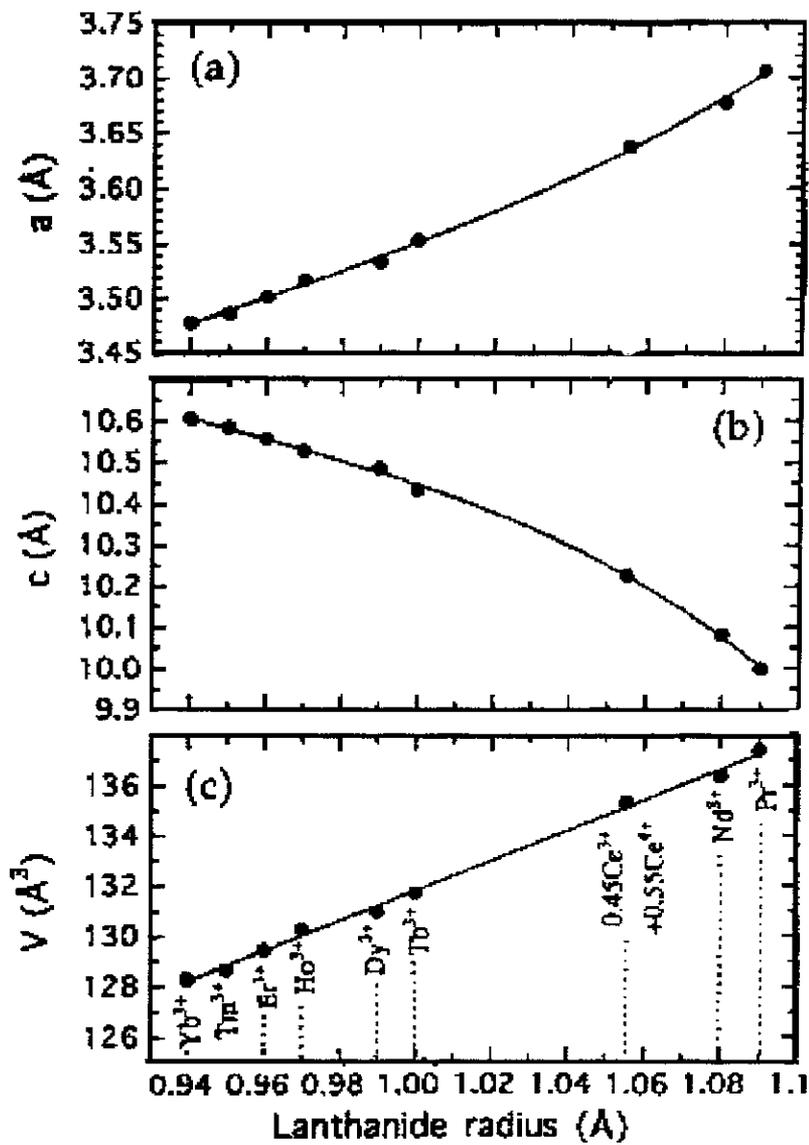


Figura 1.3.2 Comportamento dos parâmetros de rede com o raio iônico da terra rara na série de compostos 1221 (Ref. 12).

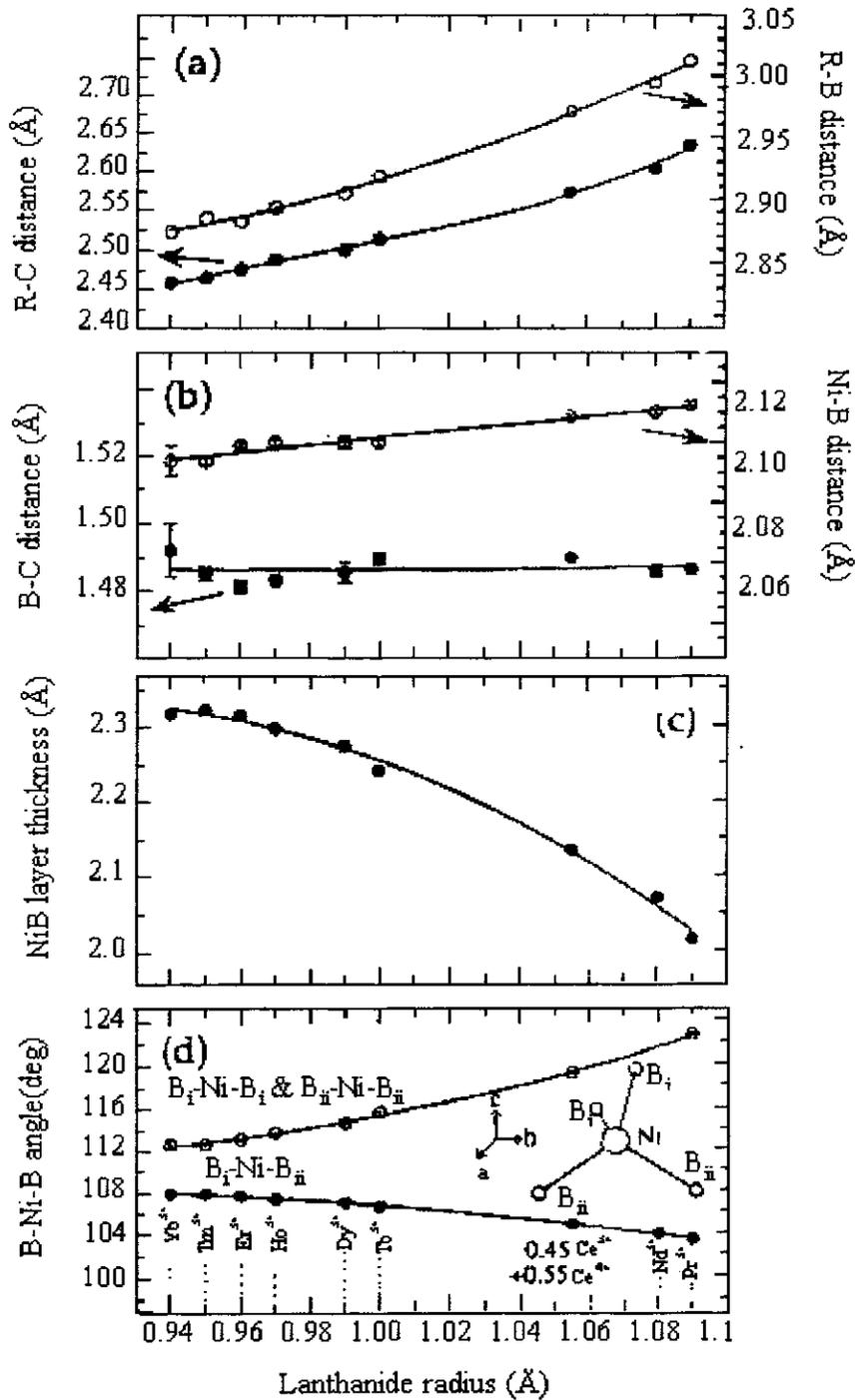


Figura 1.3.3 Gráfico de algumas distâncias e ângulos importantes em função do raio iônico da terra rara na estrutura dos compostos RNi_2B_2C . (Ref. 12)

A supercondutividade aparece nos compostos de $R = \text{Lu}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$, para as temperaturas de 16,5K; 11K; 10,5K; 8K; 6K, respectivamente, e também nos compostos $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_C = 15,6\text{K}$), $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_C = 15\text{K}$) e no $\text{ThNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_C = 6\text{K}$). Os compostos de $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ não são magnéticos. O composto de $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ é supercondutor a 11K e apresenta uma estrutura magnética com modulação de spin, formando uma onda de spin transversal (SDW) ao longo da direção [110], com os momentos magnéticos do Tm apontando na direção c, a $T_M = 1,5\text{K}$ [51, 52]. O $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ é supercondutor com $T_C = 10,5\text{K}$ e antiferromagnético com $T_N = 6,8\text{K}$, apresentando modulação dos momentos do Er no plano ab, formando uma onda de spin ao longo do eixo a (vide fig. 1.3.4) [53, 54]. O $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [13, 14] é supercondutor entre $6,3 < T < 8\text{K}$; e para $T < 5\text{K}$. A $T = 8,5\text{K}$ os momentos magnéticos do Ho apresentam uma configuração helicoidal com um período de 24 unidades de cela. A $T = 6,3\text{K}$ ocorre uma modulação dos momentos ao longo do eixo a e em $T_N = 5\text{K}$ o sistema apresenta ordem antiferromagnética colinear. Este tipo de supressão do estado supercondutor, numa faixa de temperatura, é denominada de comportamento reentrante, e tem sido observado em outros compostos tais como Chevrel HoMo_6S_8 [15] e também no ErRh_4B_4 [16]. O $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ é antiferromagnético $T_N = 10,6\text{K}$ e supercondutor $T \leq 6\text{K}$ [9]. É o único conhecido desta série de compostos onde $T_C < T_N$. O $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ é antiferromagnético com $T_N = 15\text{K}$, enquanto o $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ é antiferromagnético com $T_N = 19,5\text{K}$, apresentando modulação dos spins no plano ab, abaixo de $T = 13,5\text{K}$. Esta modulação foi detectada em monocristais, por medidas de espalhamento magnético de raios X [55], e também em policristais por Sánchez, et al., usando a espectroscopia Mössbauer [22]. A figura 1.3.4 mostra algumas configurações magnéticas destes compostos.

A ausência de supercondutividade em alguns compostos da série 1221 pode ter diferentes causas:

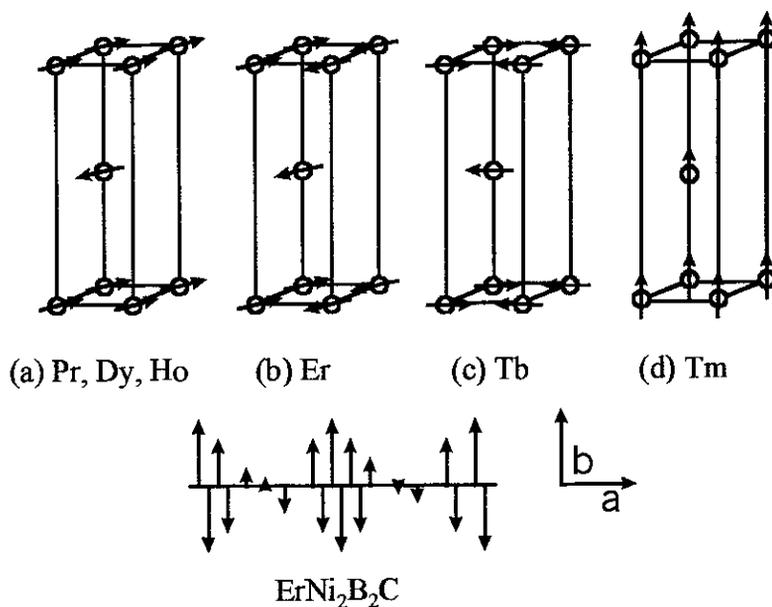


figura 1.3.4 Algumas configurações dos momentos magnéticos das terras raras, a baixas temperaturas, nos compostos RNi_2B_2C ; Referência 12.

1.- Nos compostos de $TbNi_2B_2C$ e $HoNi_2B_2C$, ocorre quebra de pares de Cooper, produzido pela componente z do campo magnético, transferido dos íons de terra rara mais próximos à camada Ni_2B_2 . Este campo interno gerado pelos momentos magnéticos do íon da terra rara, é detectado nas medidas de espectroscopia Mössbauer através do campo magnético hiperfino (B_{hf}) medido no núcleo do ^{57}Fe . O B_{hf} é transferido dos momentos magnéticos das terras raras mais próximas ao elemento de transição, já que os metais de transição não possuem momento magnético nesta estrutura (exceto o Mn) [12]. Este campo de quebra de pares foi medido por Sánchez et al. [21] realizando medidas detalhadas de espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe (com 1% de átomos de ^{57}Fe em substituição ao Ni) em função da temperatura, na faixa $3,0K \leq T \leq 15K$, nos compostos de $ErNi_2B_2C$, $HoNi_2B_2C$, $DyNi_2B_2C$ e $TbNi_2B_2C$. Foram encontrados valores de B_{hf} da ordem do campo de quebra de pares de Cooper nos compostos de $HoNi_2B_2C$, entre $4,7K < T < 6K$ e no $TbNi_2B_2C$, o que é compatível com a ausência de supercondutividade na faixa de temperatura entre $4,7K < T < 6K$ no composto de Ho e para $T > 1,5K$ no composto de Tb. Nos compostos de Er e Dy não foi

observado campo B_{hf} , o que é consistente com o aparecimento da supercondutividade nestes compostos a temperaturas baixas. Um detalhe interessante nestes compostos é o comportamento do $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e do $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Os dois apresentam uma estrutura tipo modulação do spin. No caso do Ho esta modulação tem componentes no eixo cristalográfico c e também nos eixos a , b . As contribuições magnéticas na direção c , por parte dos íons de Ho mais próximos ao sítio do Ni, não se cancelam. Então existe um campo hiperfino transferido (B_{hf}) no sítio do Ni (^{57}Fe). Enquanto que no $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, a modulação de spin não possui componente ao longo do eixo c . Logo não existe contribuição ao campo hiperfino no sítio do Ni pelos momentos magnéticos do Er. Outro exemplo de uma estrutura magnética com componentes no eixo c é o composto de Gd. Este composto sofre ordenamento antiferromagnético colinear dos momentos do Gd a $T_N = 19,5\text{K}$. Porém a $T = 14\text{K}$ é estabelecido um reordenamento dos spins do Gd formando um hélice com componente nos eixos a (b) e também no eixo c [55, 22].

2.- Outro fator que pode explicar a ausência de supercondutividade nestes compostos é o comportamento de valência intermediária dos elétrons $4f$ do Ce no composto $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Isto é evidenciado no desvio dos valores dos parâmetros de rede, considerando o comportamento regular dos mesmos em outros membros da série $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (vide fig. 1.3.2) [56].

3.- O comportamento de fermion pesado do $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ é responsável pela supressão da supercondutividade neste composto, pois este comportamento leva a uma forte hibridização dos elétrons f no composto de Yb, que desfavorece o aparecimento da supercondutividade acima de $T = 0,3\text{K}$ [57]. De acordo com o modelo de Abrikosov-Gor'kov (AG) [58] a temperatura crítica de transição normal-supercondutor (T_c) nos compostos com impurezas magnéticas diminui sistematicamente com o fator de *de Gennes*. No caso dos compostos $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ existe um acordo qualitativo com esta teoria, exceto para o $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ que não é

supercondutor acima de 0,3K [57], mesmo que o Tm e o Lu, seus vizinhos mais próximos na tabela periódica, sejam supercondutores com $T_C = 11\text{K}$ e $16,5\text{K}$, respectivamente.

4.- O $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ não é supercondutor acima de 5K [4]. De acordo com a teoria BCS, a temperatura crítica depende da densidade de estados no nível de Fermi ($N(E_F)$) da forma $T_C \propto e^{-\frac{1}{N(E_F)}}$. Uma mudança no nível de Fermi pode portanto induzir modificações nas propriedades supercondutoras. A contribuição ao nível de Fermi entre os compostos de La e Lu é diferente pois estes compostos têm diferente número de elétrons $4f$. Mas, só esta diferença não é suficiente para explicar o comportamento distinto nesses dois compostos. Então deve-se considerar o efeito produzido pela diferença entre o raio iônico do La e do Lu. O La possui um raio iônico muito maior que o Lu, induzindo a redução na espessura do tetraedro NiB_4 [19] e um aumento na distância Ni-Ni [59]. Conseqüentemente, ocorre uma mudança na estrutura de bandas no nível de Fermi, onde a contribuição principal é devida aos elétrons 3d do Ni. Esta modificação na densidade de estados de energia diminui T_C , desfavorecendo a aparição da supercondutividade no $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

5.- Nos compostos de $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, existe uma forte hibridização entre as camadas $f-d$, devido à sua proximidade em energia. Como o raio da camada $4f$ (r_{4f}) é grande, em comparação com o das terras raras pesadas, ocorre uma polarização direta das camadas mais próximas $2p$ do C e do B pelos elétrons $4f$. Esta polarização pode produzir um campo de quebra de pares de Cooper na camada Ni_2B_2 . Cálculos de polarização do spin realizados por Zeng et al. [60] permitem inferir este comportamento nestes compostos.

Uma análise mais detalhada da redução da temperatura crítica nos compostos $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ onde R = terra rara foi feita por B. K. Cho [11]. Foram comparadas a redução da temperatura crítica (T_C), nos compostos $\text{RC}(\text{NiB})_2$ e nas séries de $\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x\text{C}(\text{NiB})_2$ e $\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{NiB})_2$, com o

fator de *de Gennes*. Esta redução de T_C é diferente nas três séries, sendo maior para $\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{NiB})_2$, onde não há interações dos íons R com o campo cristalino. Isto é consistente com os resultados obtidos por Fulde et al. [61] que demonstraram que os efeitos do campo cristalino sobre os momentos magnéticos dos íons provocam uma redução menor de T_C do que a predita pela teoria Abrikosov-Gorkov.

A supercondutividade nos compostos $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se caracteriza por uma temperatura crítica T_C relativamente alta comparada à de outros compostos intermetálicos contendo íons R, por exemplo, os do tipo RRh_4B_4 [62], ocorrendo não só em compostos não magnéticos (como no $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{R} = \text{Lu}$) mas também naqueles contendo terras raras pesadas magnéticas ($\text{R} = \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$). A tabela 1.1 mostra alguns dos dados obtidos até hoje no compostos $\text{RC}(\text{NiB})_2$.

Composto	T_{c1} (K)	T_{c2} (K)	T_M (K)	Ordem magnética	Referências
$\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$			4,0	AFM	
$\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$			4,8	AFM	
$\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$			19,5	AFM complexo	
			13,5	modulação no eixo a	[56, 22]
$\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$			15,0	AFM complexo	
$\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$	6,0		10,6	AFM	[63]
$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	8,0	5,0	8,5	espiral no eixo c	[13]
			6,3	modula no eixo a	[64, 65]
			5,0	AFM	
$\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$	6,8		10,5	SDW no eixo a	
$\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$	1,5		11,0	SDW	[66]

Tabela 1.3.1 Alguns dados sobre ordem magnética nos compostos $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ supercondutores. AFM = antiferromagnético, SDW densidade de onda de spin (ref. 12).

Para estudar os efeitos das mudanças na densidade de estados no nível de Fermi ($N(E_F)$) nas propriedades supercondutoras destes compostos, S.L. Bud'ko et al. [67] substituíram parcialmente o Ni nas séries $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ com $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$ e Ru . O Ni com $Z = 10$, onde Z é o número de elétrons de valência, é substituído por Co com $Z = 9$, Fe com $Z = 8$ e Ru com $Z = 8$, assim o $\Delta Z \leq 2$. O resultado é uma redução na temperatura de ordem em função de ΔZ .

Porém existe uma diferença no valor de dT_C/dx entre a série com $M = Pd$ e Ni [68] (os dois com $Z = 10$). Foi proposto que a diferença de dT_C/dx para elementos com mesmo valor de Z é devida ao efeito de pressão química, responsável pelas mudanças nos ângulos das ligações no tetraedro NiB_4 , e que modificam o nível de Fermi [19].

A temperatura de ordenamento antiferromagnético T_N segue razoavelmente o fator *de Gennes*, sendo consistente com o fato de que as interações tipo RKKY são responsáveis pelo ordenamento dos momentos magnéticos do átomo da terra rara, nestes compostos. Porém nos compostos $DyNi_2B_2C$ e $TbNi_2B_2C$, a temperatura de ordenamento magnético (T_N) desvia-se um pouco deste comportamento [11]. Isto acontece também em outras séries de compostos intermetálicos como os RRh_4B_4 [60] e $R_2F_3Si_5$ [69] e a série RCu_2Si_2 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$) [31]. Este comportamento não esperado para estes compostos é atribuído principalmente às interações entre os íons magnéticos e o campo elétrico cristalino. Retomaremos esta discussão no Capítulo 6. Na série de compostos RNi_2B_2C a temperatura de Néel (T_N) segue a escala de *de Gennes* (vide figura 1.3.5), contrariamente ao que acontece na série RRh_4B_4 [60]. Uma diferença importante entre estas duas séries é que na série RRh_4B_4 os momentos magnéticos estão ordenados na direção c , enquanto na série RNi_2B_2C os momentos estão preferencialmente localizados no plano basal, onde é de se esperar que a influência sobre T_N devida a anisotropia, pela interação do campo cristalino com os íons magnéticos R , seja menor [70, 71].

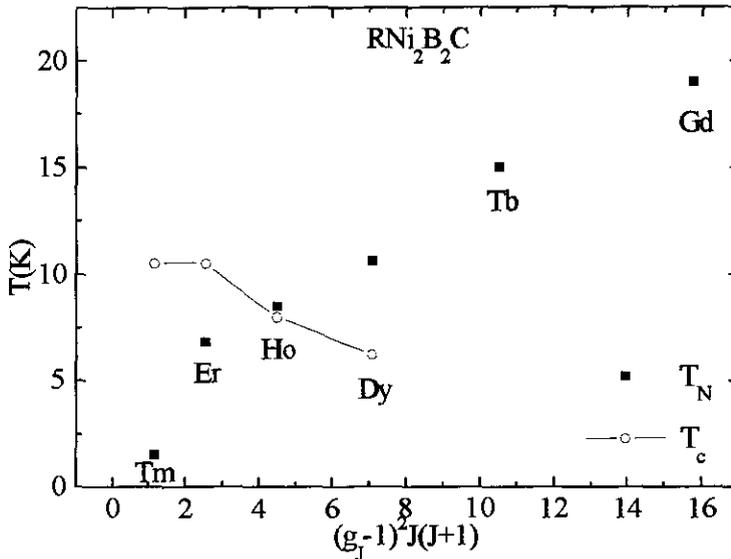


Figura 1.3.5 T_N e T_c nos compostos da série RNi_2B_2C em função do fator de de Gennes.

S. L. Bud'ko et al. [72], fizeram um estudo das variações da temperatura de Néel na série $Gd(Ni_{1-x}Co_x)_2B_2C$, em função da concentração x e também da pressão hidrostática na amostra, por medidas de resistividade sob pressão. A variação da temperatura de Néel com a concentração dos compostos desta série apresenta uma queda rápida no valor de T_N para os compostos onde $0,25 < x < 0,75$. Para uma mesma concentração de Co (x constante) foi observado uma mudança na pendente da derivada dT_N/dP , sendo positiva para os compostos com $x \leq 0,5$ e negativo para $x = 0,75$ e $x = 1$. Estes resultados podem ser interpretados em termos de modificações na densidade de estados no nível de Fermi, através de diferentes contribuições à banda de energia no caso da substituição parcial do Co pelo Ni, e mudança na densidade de elétrons induzida pela pressão hidrostática aplicada na amostra.

1.4 Compostos da série $(RC)_2(NiB)_2$

A estrutura cristalina dos compostos $(RC)_2(NiB)_2$ ou $RNiBC$, isomorfa a do $LuNiBC$ [58], é do tipo $ThCr_2Si_2$ modificada. Ela também é uma estrutura tetragonal, pertencente ao grupo de simetria $P4/nmm$ e pode ser descrita como bi-planos de terra rara e carbono (R-C), tipo NaCl, intercalados com camadas de Ni_2B_2 , tipo PbO invertido (vide fig. 1.3.1). Comparada com a

estrutura dos compostos de RNi_2B_2C , ela tem uma camada adicional R-C. Estas similaridades estruturais entre compostos pertencentes as séries $RC(NiB)_2$ e $(RC)_2(BNi)_2$ manifestam-se num comportamento químico equivalente entre estas famílias.

A distância entre planos de Ni_2 é diferente nas duas séries devido à dupla camada R-C dos compostos $(RC)_2Ni_2B_2$. Por exemplo, no caso $HoNiBC$ esta distância é 7.8 Å, que é maior comparada ao valor de 5.3 Å do $HoC(NiB)_2$. A distância entre duas camadas sucessivas de Ho-C no $HoNiBC$ é $\sim c/3$ (2,4 Å) enquanto que no $HoNi_2B_2C$ é $c/2$ ($\sim 5,3$ Å). Além disso outra importante diferença na estrutura cristalina destas duas séries é a coordenação do elemento de terra rara. No caso do $(RC)_2Ni_2B_2$ a terra rara está localizada entre 4 átomos de boro e 5 de carbono, formando um poliedro não regular de 9 faces. Como acontece nos compostos da série $RC(NiB)_2$, espera-se que os compostos da série $(RC)_2(NiB)_2$ (1111) apresentem também variedades nas suas propriedades físicas, dependendo das características do elemento R.

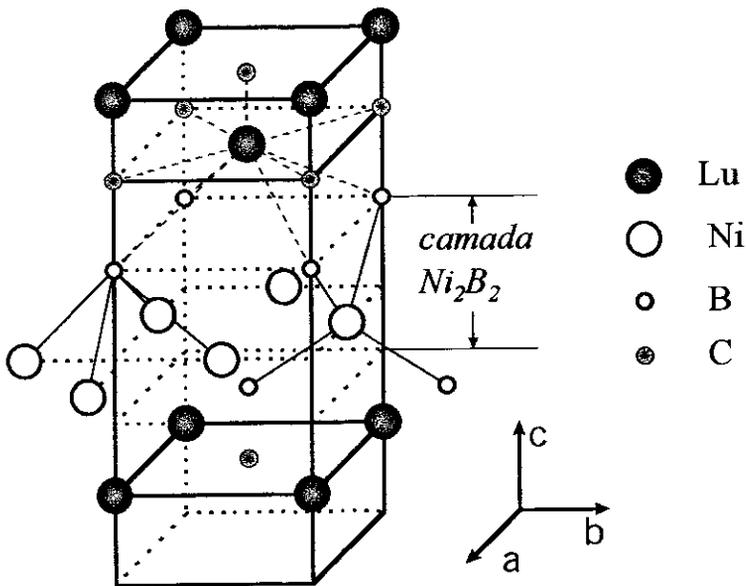


Figura 1.4.1 Estrutura cristalina do $LuNiBC$ mostrando as ligações entre os átomos.

O único membro desta família que é supercondutor é o $(\text{LuC})_2(\text{NiB})_2$ com $T_C = 2,9\text{K}$ a pressão ambiente [17]. Outros compostos já estudados desta série são: HoNiBC e o ErNiBC [18], ambos com estruturas magnéticas determinadas por medida de difração de nêutrons. O composto de Ho apresenta uma estrutura antiferromagnética com $T_N = 9,8\text{K}$, que consiste de bi-planos Ho-C alinhados ferromagneticamente numa direção paralela ao plano ab e antiferromagneticamente em relação aos biplanos próximos na direção c, como pode ser visto na fig. 1.4.2. O ErNiBC é ferromagnético abaixo de $4,5\text{K}$, com seus momentos alinhados ao longo do eixo c. (vide fig. 1.4.2). Assim para a série de compostos RNiBC há fortes interações ferromagnéticas intraplanares, sendo as interplanares mediadas pelo espaço entre os planos R-C. Não há evidências de comportamento do tipo modulação dos momentos magnéticos, a temperaturas acima de $1,5\text{K}$, no ErNiBC e no HoNiBC , como acontece nos compostos $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Isto é atribuído a diferenças das estrutura cristalina e das bandas eletrônica entre estes dois compostos [18].

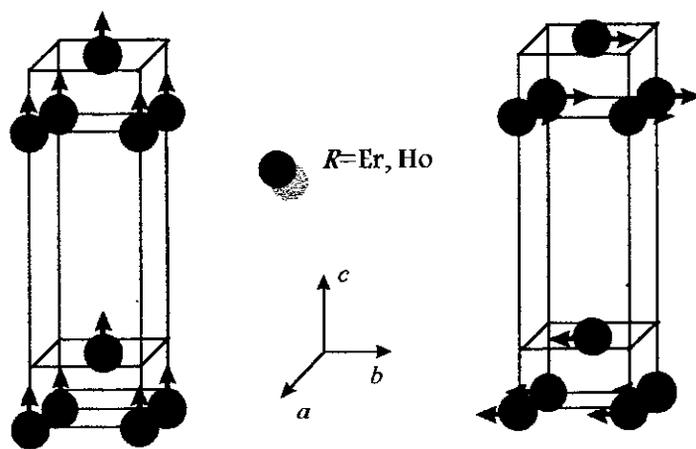


Figura 1.4.2 Esquerda estrutura magnética do ErNiBC abaixo de $T = 4.5\text{K}$. Direita estrutura magnética do HoNiBC para $T < 9.8\text{K}$.

O comportamento magnético dos compostos ErNiBC foi estudado por Zhou et al. [23], por medidas de resistividade, magnetoresistividade e susceptibilidade AC. Para a análise dos dados

experimentais foi usado um modelo baseado em teoria de interações elementares que descreve o comportamento dos sistemas ferromagnéticos, a baixas temperaturas, com ondas de spin [24]. De acordo com este modelo a expressão para a resistividade no caso do ErNiBC que é ferromagnético, é dada por:

$$\rho_m \cong AT\Delta e^{-\Delta/T} \left[1 + \frac{2T}{\Delta} + \frac{e^{-\Delta/T}}{2} \dots \right] \quad (1.4.1)$$

onde Δ é a energia mínima para ativação do mágnon [24]. Esta expressão foi utilizada por aqueles autores para ajustar as curvas da resistividade a campo zero e magnetoresistividade deste composto. A equação 1.4.1 é deduzida de um modelo válido só para ferromagnetos descritos com ondas de spin e relação de dispersão da forma $E_q = \Delta + Dq^2$, onde D é a constante de "rigidez", e q é o vetor de onda do mágnon. O espectro de energia dos mágnons é modificado pelo termo Δ que leva conta a anisotropia no sítio do íon magnético. Na presença do campo magnético Δ varia como $\Delta \Rightarrow \Delta + g_J \mu_B H$, onde o H é o campo aplicado, μ o momento magnético total e g_J é o fator de Landé. A contribuição do campo cristalino não é considerada no cálculo de ρ_m . Na fig. 1.4.3 apresentamos algumas curvas de magnetoresistividade em função da temperatura, para vários campos magnéticos DC aplicados, que foram ajustadas pela expressão 1.4.1. O ajuste foi realizado na faixa de temperaturas em que o composto é ferromagnético, ou seja entre $1,5K < T < 4,0K$. A fig. 1.4.4 mostra as isotermas da magnetoresistividade em função do campo magnético aplicado. O campo aplicado, como esperado, reduz a amplitude do pico correspondente à transição magnética, até este desaparecer. Nas isotermas da magnetoresistividade pode ser vista uma redução máxima na razão $\Delta\rho/\rho_0$ de $\sim 4\%$ a $T = 3.5$ K, e mínima de $\sim 1\%$ para $T = 13$ K.

A qualidade dos ajustes para o caso ferromagnético das medidas de transporte é consistente com os resultados de medidas de difração de nêutrons no composto ErNiBC [18].

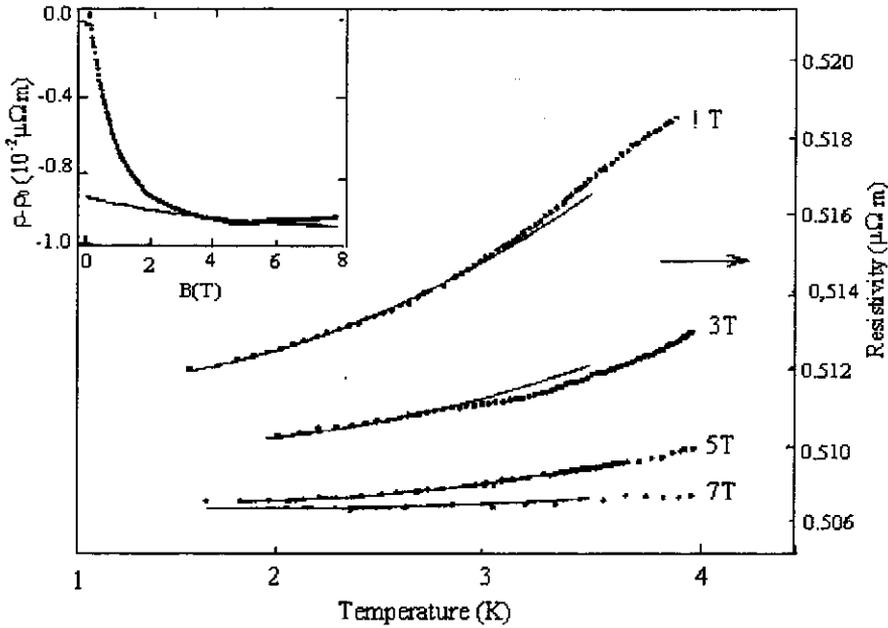


Figura 1.4.3 Ajustes das curvas de magnetoresistividade do ErNiBC para vários campos usando a expressão 1.4.1. Na parte superior se encontra uma isoterma de 6.6K da magnetoresistividade (ref. 23).

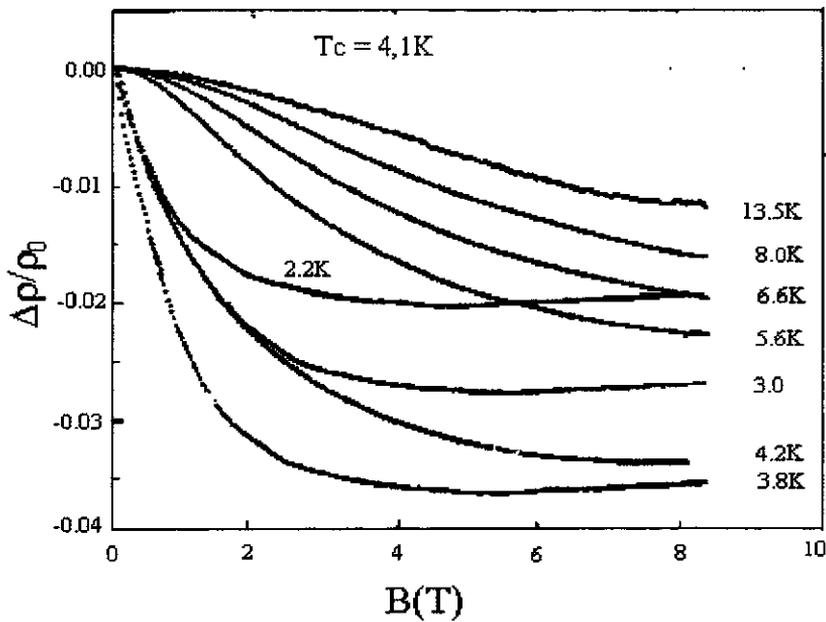


Figura 1.4.4 Magnetoresistividade contra campo no ErNiBC, para diferentes temperaturas (ref. 23).

1.5. Estrutura de bandas nos compostos $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e LuNiBC

A estrutura cristalina destes compostos é formada de planos Lu-C intercalados por camadas Ni_2B_2 , onde as distâncias entre os átomos Ni-Ni são próximas àquelas do níquel metálico, sugerindo uma forte interação entre os átomos de Ni.

A densidade de estados de energia nos compostos $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e LuNiBC foi calculada por L. F. Mattheiss [19]. O comportamento eletrônico destes dois compostos é principalmente tridimensional devido à contribuição de todos os átomos à densidade de estados de nível de Fermi [19]. Porém, essa contribuição é majoritariamente dos elétrons $3d$ do Ni (aproximadamente de 50%), existindo também contribuição dos $2p$ do C, $2p$ do B e $5d$ e $6s$ do Lu [74]. A figura 1.5.1 apresenta o gráfico da densidade de estados em função da energia nos compostos $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e LuNiBC .

No $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, o nível de Fermi coincide com um pico estreito na densidade de estados, que corresponde aos estados $3d$ do Ni (vide figura 1.5.1), ao contrário do que acontece no LuNiBC , onde o nível de Fermi está localizado em uma depressão na densidade de estados do nível $3d$ do Ni, um pouco abaixo de onde aparece o pico no composto $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [19] (vide fig. 1.5.1(b)). De acordo com a teoria BCS $T_c \propto e^{\frac{-1}{N(E_F)}}$ e portanto para aumentar T_c é necessário aumentar a densidade de estados no nível de Fermi. Uma tentativa neste sentido foi feita por Gangopadhyay et al. [75] que, substituindo parcialmente o níquel por cobre, conseguiram elevar a temperatura crítica de $T_c = 2,9\text{K}$ do LuNiBC para $T_c = 6,4\text{K}$ no $\text{LuNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{BC}$. Além disso a dopagem com Cu provoca o surgimento da supercondutividade no $\text{YNi}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{BC}$, com $T_c = 8,9\text{K}$. Porém, uma cuidadosa análise deve ser feita para descartar a possibilidade de que alguma fase de impureza da família L-Ni-B-C (L = Lu, Y) seja

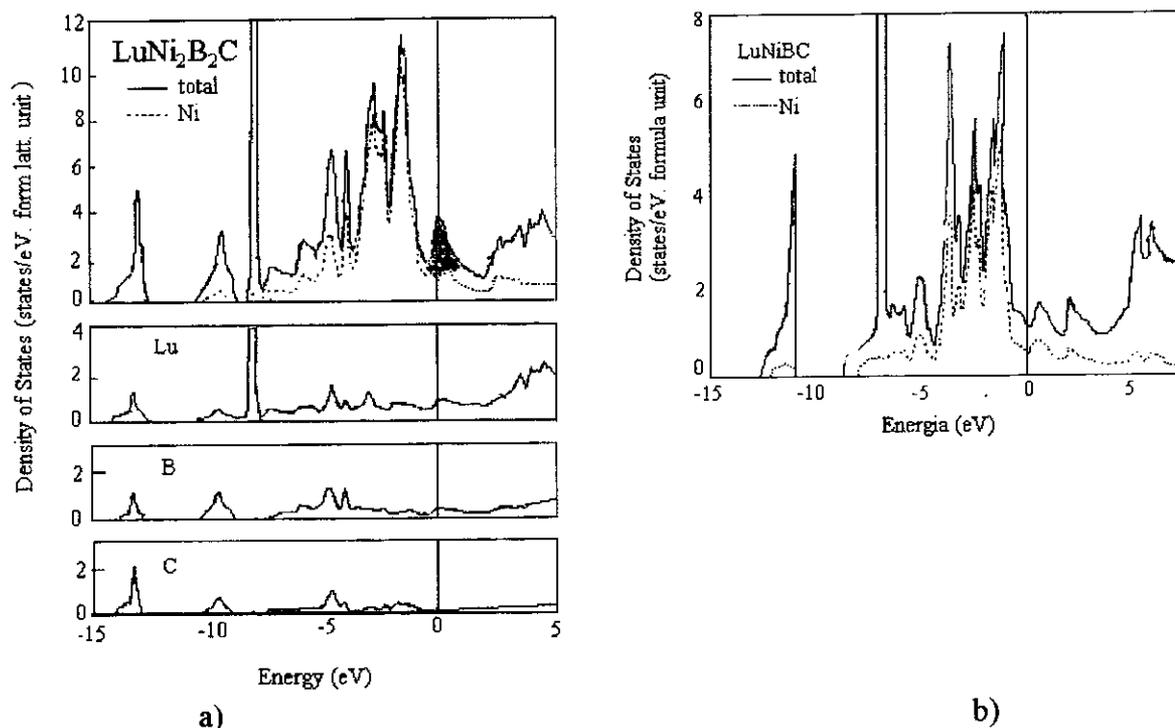


Figura 1.5.1 Densidade de estados contra energia nos compostos a) LuNi₂B₂C onde se observa que a densidade de estados no nível de Fermi coincide com um pico, com contribuição majoritária dos elétrons Ni 3d (parte sombreada gráfico), e b) No LuNiBC, onde o nível de Fermi está situado em uma depressão. Ref. 74.

responsável pela supercondutividade na série de LnNi_{1-x}Cu_xBC (L = Lu, Y). Qui et al. [76], fizeram a substituição do níquel por cobre e vanádio, onde Z = 10, 11 e 5, respectivamente, sendo Z o número de elétrons de valência. O resultado das medidas de resistividade e susceptibilidade feitas nestas amostras mostram um aumento na temperatura crítica com a substituição parcial do níquel por cobre e uma diminuição de T_C para a amostra com substituição parcial de níquel por vanádio. Porém R. J. Cava^(*) não conseguiu reproduzir estes resultados.

A outra possibilidade de modificar a posição do nível de Fermi é aumentando a densidade de elétrons de condução pela aplicação de pressão hidrostática na amostra. Gao et al. [17]

^(*) Comunicação privada.

aplicaram pressão nos compostos $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e LuNiBC para observar as mudanças na T_C . Neste caso o efeito relativo é maior para o LuNiBC do que para o $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, onde a redução da temperatura de transição para os dois compostos, dada por $d\ln T/dP$, é $-4,710^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ e $0,310^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, respectivamente. O comportamento distinto destes compostos sob pressão hidrostática é atribuído a um grau de hibridização diferente dos elétrons Ni-3d e os C-2p [17].

Qui et al. [76], também estudaram o efeito da pressão nos compostos LuNiBC e nas séries $\text{LuNi}_{1-x}\text{A}_x\text{BC}$, $A = \text{Cu}, \text{V}$, onde foi observada uma diminuição da temperatura crítica com a pressão. Esta diminuição é maior no caso do composto "puro", do que nos compostos dopados. Também não existe diferença no comportamento da T_C sob efeito de pressão entre os compostos da séries $\text{LuNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BC}$ e $\text{LuNi}_{1-x}\text{V}_x\text{BC}$. Estes resultados não estão de acordo com o previsto para o comportamento do $N(E_F)$ sob pressão, que deveria produzir um efeito maior no caso dos compostos dopados em relação aos não dopados em razão a diferença no nível de Fermi. Além disso, ocorre que o sinal de dT_C/dP é diferente para os compostos das séries $\text{LuNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BC}$ e $\text{LuNi}_{1-x}\text{V}_x\text{BC}$. Estes resultados não podem ser explicados considerando unicamente a variação na densidade de estados induzida via substituição ou por aplicação de pressão hidrostática já que, por exemplo, é possível variar T_C devido às mudanças induzidas pela pressão na integral de troca (J).

No caso dos compostos $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ que apresentam ordenamento magnético, a temperatura crítica é determinada pelas interações de troca, de acordo com o modelo RKKY, $T_{\text{RKKY}} \propto N(E_F)J^2$. T_{RKKY} pode ser modificada por mudanças induzidas no nível de Fermi devido à substituição de átomos de transição como Co, Cu, Fe.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Magnetismo

A nível microscópico, o magnetismo nos materiais pode ser descrito por dois modelos: o magnetismo itinerante e o magnetismo localizado. O magnetismo itinerante, ocorre em materiais contendo elementos de transição, onde as propriedades magnéticas provém dos elétrons da camada d , que é mais externa ao átomo. A camada d não é suficientemente “encoberta” pelos elétrons das camadas superiores e os elétrons d podem ser afetados pelas interações com os átomos vizinhos. Por exemplo, as interações com o campo elétrico gerado pelas cargas dos íons da rede cristalina afetam os níveis l_z dos elétrons $3d$ modificando as propriedades magnéticas do átomo. Além disso, alguns elementos de transição que na forma metálica possuem momento magnético, ao fazerem parte de um composto podem não apresentar momento magnético [77].

Já o magnetismo localizado provém dos elétrons que estão nas camadas internas dos átomos e portanto têm uma blindagem natural pelos elétrons das camadas mais externas. Isto é o que acontece nos elementos denominados terras raras, onde a camada $4f$ é responsável pelo magnetismo nesses átomos. Os átomos com camadas $4f$ incompletas só podem interagir entre si via os elétrons de condução. Assim, os elétrons $4f$ de um átomo interagem com elétrons de condução induzindo uma polarização nos momentos destes elétrons e estes momentos polarizados interagem com os elétrons $4f$ de outro átomo. Esta interação descrita pelo modelo

RKKY é indireta, sendo a responsável pelo ordenamento magnético de longo alcance nos átomos das terras raras e na maioria dos compostos intermetálicos de terra rara.

Além disso, existe a interação entre dois íons $4f$ através do campo magnético gerado por um deles, que é denominada de dipolar. O campo cristalino também interage com os momentos localizados, desdobrando os $2L+1$ níveis nos elementos $4f$.

O magnetismo nos compostos que possuem átomos $4f$ apresenta diversos comportamentos dependendo da complexidade da estrutura cristalina e do elemento de terra rara em questão.

2.2 Resistividade Elétrica e Magnetoresistividade ($R(T) |_{H}$)

Nos metais as principais contribuições à resistividade elétrica (ρ) são devidas ao espalhamento por impurezas (denominada resistividade residual), interações elétron-elétron, elétron-fônon e elétron-mágnon.

A contribuição devida a impurezas é inerente a amostra, e é atribuída a defeitos tais como: ausência ou deslocamento de íons em sítios da rede cristalográfica e diferenças no tamanho dos íons na estrutura cristalina do composto. Essa resistividade é independente da temperatura e em geral pode ser obtida, para materiais não supercondutores, extrapolando o valor da resistividade em temperatura mais baixa até $T = 0$. O valor extrapolado de ρ em $T = 0$ (ρ_0) é o valor da resistividade residual uma vez que as outras contribuições a ρ dependem de T . A razão entre o valor da resistividade em $T = 300$ K e o valor medido a temperatura mais baixa é a "razão da resistividade residual" (RRR). Pela origem da contribuição da resistividade residual, RRR está associada ao grau de "pureza" da amostra [78].

Nos metais, as interações elétron-elétron são mediadas por um potencial da forma: $(-e/q)e^{-r/q}$, onde e é a carga do elétron e q é a constante de "blindagem". Devido ao efeito de "encobrimento", os elétrons só podem interagir a curtas distâncias, $r < 1/q$, sendo que para $r > 1/q$ são considerados livres. Esta interação deve ser considerada em conjunto com outros

mecanismos de espalhamento como os denominados processos “umklapp” e processos normais nos metais [78].

Em um metal o espalhamento de dois elétrons, que inicialmente possuem vetor de onda k_1 e k_2 , depois de interagirem possuirão k_1' e k_2' , respectivamente. De acordo com o princípio de Pauli os vetores k_1' e k_2' pertencem aos estados não ocupados. Os estados inicial e final estariam na faixa de energia de largura kT da superfície de Fermi. Então a probabilidade de colisões inter-eletrônicas contém o fator $(kT/E_F)^2$. Este é o fator da dependência com temperatura da resistividade devida ao espalhamento dos elétrons (ρ_{ee}).

O valor de ρ_{ee} depende da estrutura eletrônica do metal e da probabilidade de ocorrer processos “umklapp” elétron-elétron, ou seja espalhamento entre dois elétrons com momento transferido para a rede recíproca produzindo dissipação no metal. A estrutura eletrônica do metal determina as propriedades dos elétrons de condução. Dois casos estão presentes nos metais:

- 1.- onde a superfície de Fermi é esférica, ou seja, todos os elétrons possuem a mesma massa efetiva. Um exemplo deste comportamento é o Na.
2. que possuem vários grupos de elétrons com diferentes massas efetivas (e diferentes velocidades de Fermi) correspondentes a diferentes regiões da superfícies de Fermi. Os elementos de transição possuem esta característica.

Nos processos “umklapp” elétron-elétron no qual, como resultado da colisão de dois elétrons, o momento transferido na colisão é igual ao vector $g = k_1 + k_2 - k_1' - k_2'$, sendo g um vector da rede recíproca, a contribuição à resistividade é dada pela expressão [78]:

$$\rho_{ee} = \alpha \frac{e^2}{v_F \epsilon_F} G^2 \frac{g k_F}{q^2} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 \quad (2.2.1)$$

onde α é uma constante, v_F , K_F e E_F são a velocidade, vector de onda e energia de Fermi, e a carga eletrônica, G é denominado fator de interferência. Em alguns metais (Na, K, Cu, Au, Ag) esta contribuição não tem sido detectada, pois sua magnitude é muito pequena.

Nos processos normais elétron-elétron, ou seja quando $k_1 + k_2 - k_1' - k_2' = 0$ não há contribuição à resistividade elétrica por interação elétron-elétron. Porém, em alguns filmes de espessura menor que o livre caminho médio dos elétrons, a dispersão dos elétrons com a superfície e com outros elétrons, gera dissipação e portanto contribuem para a resistência elétrica, que é dependente da espessura do filme.

No caso dos metais de transição, onde existem portadores de carga elétrica com diferentes massas efetivas, o mecanismo de dissipação é devido ao espalhamento dos elétrons, mesmo que não resulte momento transferido para a rede recíproca, ou seja, na ausência de processos "umklapp" elétron-elétron. Com portadores de carga de massas m_1 e m_2 "leves" e "pesadas", respectivamente, a expressão teórica para a contribuição à resistividade neste caso é dada por [78]:

$$\rho_{ee} = \frac{\pi^2 e^2 m_1^2}{16nh^3} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 H(\beta, q) \quad (2.2.2)$$

onde n é o número de portadores de carga com massa m_1 por unidade de volume, h a constante de Planck, $\beta = m_1/m_2$, ε_F a energia de Fermi dos portadores "leves". O fator $H(\beta, q)$ aumenta com o incremento de β e diminui com q . A fig. 2.2.1 mostra o comportamento da resistividade no tântalo (Ta) para baixas temperaturas.

Nos sólidos existe uma contribuição à resistividade devida as vibrações da rede cristalina (fônons). Esta contribuição é proporcional a T^5 para temperaturas muito baixas ($T \ll \theta_D$ onde θ_D é a temperatura de Debye), e é proporcional a T para temperaturas altas ($T \gg \theta_D$). Em altas temperaturas a contribuição à resistividade devida aos fônons é a mais importante.

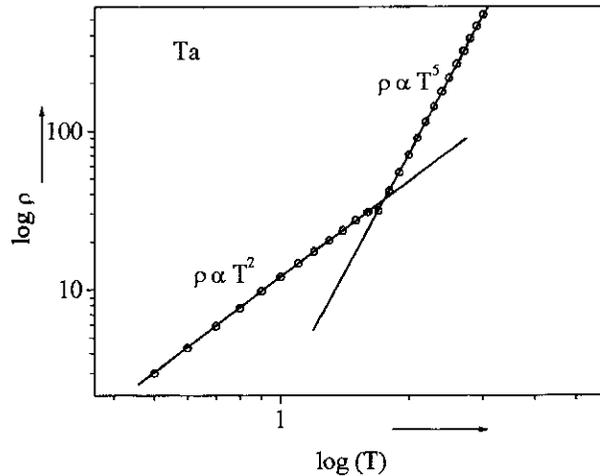


Figura 2.2.1 Comportamento da resistividade no Ta, para temperatura baixa, se observam as contribuições da interações elétron-elétron e elétron-fônon. ref. 78.

A contribuição à resistividade devida às interações magnéticas entre os momentos localizados e os elétrons de condução foi estudada por de Gennes e Friedel [79] e Kasuya [80]. Eles desenvolveram um modelo em que os elétrons de condução são espalhados pelo momento magnético resultante entre o spin no sítio R e o valor médio $\langle S \rangle$ dos spins do composto. O hamiltoniano desta interação é:

$$\mathcal{H}_{sf} = -J_{sf}\sigma (S - \langle S \rangle) \delta(r - R) \quad (2.2.3)$$

No caso paramagnético $\langle S \rangle = 0$, então a expressão para a resistividade fica:

$$\rho_{mag} = (3\pi N m^* / 8e^2 \hbar E_F) J_{sf} (g-1)^2 J(J+1) \quad (2.2.4)$$

que é a contribuição à resistividade elétrica (ρ) devida a desordem de spin. No caso de spins correlacionados ou seja ($\langle S \rangle \neq 0$), a contribuição magnética à resistividade é da forma:

$\rho_{mag} \propto S(S+1) - \langle S \rangle^2$. Pode-se intuir desta expressão que para baixas temperaturas $\langle S \rangle$ aumenta, devido a redução das flutuações magnéticas, e o valor de ρ_{mag} diminui. Yamada e Takada [81, 82] estenderam a análise dos efeitos da correlação dos spins à contribuição magnética para a resistividade (ρ_m) para o caso de sistemas ferromagnéticos e

antiferromagnéticos. Usando o modelo de campo molecular para calcular $\langle S_i \rangle$ da função de Brillouin $B_s(y)$, obtiveram a expressão para a contribuição magnética à resistividade ρ_{mag} :

$$\rho_{mag}(T, H) = \rho_{long}(T, H) + \rho_{trans}(T, H) \quad (2.2.5)$$

Onde $\rho_{long} = C B_s(y)$ e $\rho_{trans} = 1/2CyB_s(y)\sinh^{-2}(1/2y)$, são as componentes de ρ_{mag} ao longo e perpendicular à direção da corrente, respectivamente. O argumento y da função de Brillouin $B_s(y)$ descreve o campo magnético total (aplicado + molecular) atuando sobre o íon. A baixas temperaturas $B_s(y)$ diminui exponencialmente, então ρ_{long} pode ser desprezado. Isto se reflete na redução das flutuações de spin quando a magnetização interna do sistema aproxima-se da saturação a $T = 0K$. As flutuações transversais continuam, mas uma maneira mais apropriada para descrever ρ_m é usando o modelo de ondas de spin, pois o modelo de campo molecular não é adequado para explicar um fenômeno coletivo como as excitações elementares.

Em metais ferromagnéticos a temperatura $T = 0 K$ os spins estão alinhados em uma direção com relação aos eixos cristalinos. Ao aumentar a temperatura os spins começam a oscilar em relação esta direção. Estas oscilações dos spins constituem as ondas de spin também denominadas mágnons. A figura 2.2.2 apresenta o diagrama de uma onda de spin.

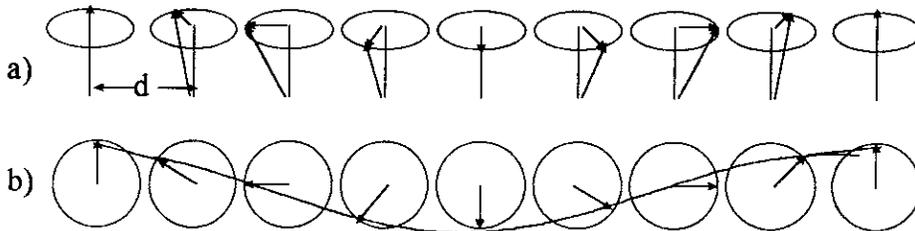


Figura 2.2.2 a) Onda de spin formada por uma linha com vários spins separados uma distância constante d oscilando em relação da direção vertical b) vista desde acima de uma linha de spins termicamente excitados formando uma onda.

Um parâmetro importante ao descrever a onda de spin é a constante de rigidez ou coeficiente de "stiffness" D . Este parâmetro está relacionado com a relação de dispersão que no caso

isotrópico na forma $w = Dq^2$, onde q é o vetor de onda do mágnon. A interação entre os elétrons de condução e os mágnons gera uma contribuição à resistividade. No caso isotrópico esta contribuição é proporcional a T^2 . Para o caso anisotrópico, a relação de dispersão é modificada por um "gap" (Δ), e a forma funcional desta relação dependerá do estado fundamental dos spins. Por exemplo, para spins com alinhamento colinear, a relação de dispersão para sistemas ferromagnéticos anisotrópicos é $w = \Delta + Dq^2$.

O espalhamento por mágnons foi medido inicialmente por Legvold [83] em várias terras raras. Mackintosh mostrou que essa contribuição tem um comportamento de tipo exponencial da

forma: $e^{\frac{-\Delta}{k_B T}}$ [84], onde Δ é o "gap" de energia do mágnon. Ele sugeriu que a dependência da

resistividade com a temperatura, para valores menores que o "gap", é dada por: $\rho \sim T^2 e^{\frac{-\Delta}{k_B T}}$.

Andersen, et al. [24] demonstraram que a solução da equação variacional de Boltzman a temperaturas suficientemente baixas ($k_B T \ll \Delta$), é da forma $AT e^{\frac{-\Delta}{k_B T}}$ onde A depende da constante de rigidez dos mágnons.

Para encontrar uma expressão para ρ usamos a expressão geral para a resistividade 2.2.6 e de acordo com a teoria de excitações elementares, a resistividade pode ser expressa como:

$$\rho = \frac{1}{k_B T} \int \frac{w dw}{(e^{\beta w} - 1)(1 - e^{-\beta w})} \int dq q^3 |F_q|^2 \text{Im } \chi(q, w) \quad (2.2.6)$$

Onde o termo χ é a susceptibilidade dinâmica, que dá informação sobre o espectro das excitações elementares, F_q é um fator de forma da interação, q o momento envolvido na mesma, e w é a relação de dispersão do mágnon. Vamos distinguir dois casos: os sistemas ferromagnéticos e os antiferromagnéticos.

No primeiro caso temos que quando existe conservação de momento e para mágnons com relação de dispersão $w = w_q$, então:

$$\text{Im } \chi(q, w) = \delta(w - w_q) - \delta(w + w_q) \quad (2.2.7)$$

Substituindo 2.2.7 em 2.2.6 e simplificando os termos, resulta:

$$\rho = \frac{1}{2k_B T} \int dq |F_q|^2 q^3 \frac{w_q}{\text{senh}^2\left(\frac{w_q}{k_B T}\right)} \quad (2.2.8)$$

A relação de dispersão é dada por: $w_q = \Delta + Dq^2$. Onde Δ é o "gap" de energia do mágnon, D é a constante de "stiffness". Os limites de integração são 0 e $2k_F$ que correspondem ao mínimo e o máximo espalhamento do elétron, respectivamente. Então:

$$\rho = \frac{1}{2k_B T} \int_0^{2k_F} dq |F_q|^2 q^3 \frac{(\Delta + Dq^2)}{\text{senh}^2\left(\frac{\Delta + Dq^2}{2k_B T}\right)} \quad (2.2.9)$$

considerando o fator de forma $F_q = g = \text{constante}$, fazendo $y = (\Delta + Dq^2)/2k_B T$, e definindo $k_B \theta_m \equiv Dk_F^2$ então $2Dk_F^2/k_B T = 2\theta_m/T$ a expressão para ρ fica:

$$\rho = 2g^2 \left(\frac{kT}{D}\right)^{2\Delta/2k_B T + 2\theta_m/T} \int_{\Delta/2k_B T}^{\dots} \frac{dy y (y - \Delta / 2k_B T)}{\text{senh}^2 y} \quad (2.2.10)$$

Para temperaturas suficientemente baixas, $k_B T \ll \Delta/2$ ($y \gg 1$), onde é válido descrever a resistividade ρ_{mag} proveniente do espalhamento dos elétron-mágnon. Considerando os termos relevantes da expansão do $\text{senh}^2 y$ e então ρ_{mag} e expresso como:

$$\rho_{ferro} = \rho_0 + A e^{-\frac{\Delta}{T}} \left[1 + \frac{2T}{\Delta} + \frac{e^{-\frac{\Delta}{T}}}{2} \left(1 + \frac{T}{\Delta} \right) \right] + \dots \quad (2.2.11)$$

onde A é uma constante que depende do material, k é a constante de Boltzman e Δ 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 $H = 0$. Portanto, com o aumento do campo magnético Δ aumenta linearmente com $g_J \mu_B H$. Acima de um determinado valor de campo, no qual a ordem ferromagnética é "destruída", o sistema entra no estado paramagnético saturado, como veremos mais a frente.

Para compostos monocristalinos antiferromagnéticos, com campo magnético aplicado na direção do eixo de fácil magnetização, com o subsequente aumento do campo, o sistema passa ao estado "spin-flop", através de uma transição de fase de primeira ordem em $H = H_{c1}$. Em $H = H_{c2}$ o sistema sofre uma transição de fase de segunda ordem passando ao paramagnético.

Ao aplicar o campo na direção perpendicular à direção de fácil magnetização, a transição de segunda ordem ocorre em $H = H_{c2}''$. Onde, a diferença $\mu |H - H_{c2}''|$ é da ordem da energia de anisotropia na região de baixa temperatura.

Nos compostos policristalinos, esta diferença não existe. Então tratamos o caso de maneira geral com H na direção z e os momentos alinhados antiferromagneticamente nesta direção.

Desta forma, temos que a expressão para a susceptibilidade dinâmica é dada pela expressão:

$$\text{Im } \chi = \frac{2\pi}{w_q} [\delta(w - w_q) - \delta(w + w_q)] \quad (2.2.12)$$

onde $w_q = w(q, H)$ e é dado pela expressão:

$$w(q, H) = -\mu H \pm \sqrt{\Delta^2 + Dq^2} \quad (2.2.13)$$

onde, para $w(q = 0, H) = 0$, é obtido $\Delta_0 = \mu H_{c1}$. Por outro lado, para $H = 0$ temos

$w(q) = \pm \sqrt{\Delta^2 + Dq^2}$. Tomando somente a parte positiva desta expressão e substituindo em

2.2.8 resulta a expressão:

$$\rho = \left(\frac{4k^2 T^2}{D} \right)^2 \frac{(\delta^2 + 4Dk_F^2)^{1/2}}{\int_{\delta}^{2kT}} \frac{dy y^2 (y^2 - \Delta/4k^2 T^2)}{\sinh^2 y} \quad (2.2.14)$$

fazendo tratamento análogo ao caso ferromagnético, e para o mesmo grau de aproximação, a expressão final para ρ para compostos com a relação de dispersão acima fica:

$$\rho_{\text{antiferro}} = \rho_0 + \left(\frac{4k^2 T^2}{D} \right)^2 e^{-\frac{\Delta}{T}} \left[\frac{1}{2} \frac{\Delta^3}{(2T)^3} + \frac{7}{4} \frac{\Delta^2}{(2T)^2} + \frac{9}{4} \frac{\Delta}{2T} + \frac{9}{8} \right] + \dots \quad (2.2.15)$$

onde Δ tem dimensões de temperatura [K]. Lembrando que esta expressão foi obtida sem levar em conta a dependência de w com H .

Agora vamos usar a relação de dispersão completa dada pela equação 2.2.13. Substituindo esta expressão em 2.2.8 resulta:

$$\rho = \frac{1}{2k_B T} \int \left(\frac{(\varepsilon_K - w)}{\sinh\left(\frac{\varepsilon_K - w}{2}\right)} + \frac{(\varepsilon_K + w)}{\sinh\left(\frac{\varepsilon_K + w}{2}\right)} \right) q^2 dq \quad (2.2.16)$$

de onde podemos obter, para o mesmo grau de aproximação das expressões 2.2.11 e 2.2.14 para $H = 0$ a expressão:

$$\rho = \rho_0 + B \left(\frac{T}{\Delta} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta}{T}} \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{T}{\Delta} \right) \right] + \dots \quad (2.2.17)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual e B uma constante. A rigor esta expressão é válida somente para campo zero ($H = 0$) ou campos muito próximos de zero. Para campos abaixo do campo crítico H_{c2} e com $H \neq 0$ não existe uma expressão para ρ_{mag} . A expressão de ρ_{mag} para ordem ferromagnética é utilizado no caso antiferromagnético quando $H \neq 0$, com $\Delta = \Delta_0 - g_J \mu_B H$. Acima de H_{c2} o sistema está no estado paramagnético saturado, como veremos mais a diante

Outra situação interessante é quando o campo magnético aplicado é muito maior que o campo crítico H_c . O comportamento do sistema é o de um paramagneto saturado. A susceptibilidade generalizada neste caso é dada por:

$$\text{Im}\chi(k, \omega) = \pi[\delta(\omega - E_0) + \delta(\omega + E_0)] \quad (2.2.18)$$

Onde $E_0 = g_J \mu_B J H_{\text{eff}}$ é a energia dos momentos magnéticos oscilando no campo magnético efetivo, $H_{\text{eff}} = H + H_M$ que é a soma dos campos aplicado e molecular H_M . Este último gerado pelos átomos das terras raras nas camadas R-C considerando a contribuição dos primeiros vizinhos. Neste caso a relação de dispersão é nula, então podemos substituir 2.2.18 em 2.2.6, logo a expressão para ρ fica:

$$\rho = \frac{1}{k_B T} \int \frac{\omega d\omega [\delta(\omega - E_0) + \delta(\omega + E_0)]}{(e^{\beta\omega} - 1)(1 - e^{-\beta\omega})} \quad (2.2.19)$$

Esta integral pode ser calculada de maneira simples, resultando em

$$\rho = \rho_0 + C \left(\frac{\Delta}{T} \right) \left[\sinh^2 \left(\frac{\Delta}{T} \right) \right]^{-1} \quad (2.2.20)$$

Novamente, a dependência do “gap” com o campo aplicado é linear e varia com $\Delta = \Delta_0 + g_J \mu_B H$. Neste caso, entretanto, Δ_0 não é obtido do ajuste da curva de $R(T \ll T_c) |_{H=0}$, mas sim do ajuste livre da curva $R(T \ll T_c) |_{H > H_{c2}}$ para o menor campo aplicado acima de H_{c2} .

2.3 Magnetoresistência ($R(H) |_{T}$)

A aplicação de um campo magnético em materiais gera mudanças em suas propriedades físicas, e estas modificações podem ser estudadas por exemplo através de medidas de resistividade elétrica sob presença de campo magnético aplicado denominada magnetoresistividade (MR). A magnetoresistividade depende da magnitude e da direção do campo aplicado em relação aos

eixos cristalográficos. A estrutura eletrônica e, no caso de sistemas magnéticos, o estado fundamental magnético contribuirá para esta grandeza física. Usualmente a magnetoresistividade é definida como:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{(\rho(H) - \rho(0))}{\rho(0)} \quad (2.3.1)$$

onde $\rho(0)$ é a resistividade em campo zero, e $\rho(H)$ é a resistividade em campo aplicado.

Para metais normais (não magnéticos) dois casos extremos foram bem descritos na literatura [85].

1.- No limite de campos baixos, ou seja, $\omega_c\tau \ll 1$, onde $\omega_c = eH/mc$ é a frequência de ciclotron, e a carga do elétron, H o campo aplicado, m a massa efetiva, c a velocidade da luz e τ é o tempo médio de colisão. O campo aplicado causa o desvio da trajetória dos elétrons e a magnetoresistência aumenta com o aumento do campo, desde que $\frac{\Delta\rho}{\rho} \sim (\omega_c\tau)^2 = (eH/mc)^2$.

2.- No limite de campos altos, ou seja, $\omega_c\tau \gg 1$, a magnetoresistência é positiva e pode aumentar como $\Delta\rho/\rho_0 \sim H^2$ ou saturar em altos campos, dependendo da topologia da superfície de Fermi e da direção do campo aplicado.

Para metais ordinários $\omega_c\tau = 1$ significa campos da ordem de 10^3 - 10^5 G. Para metais policristalinos não magnéticos o comportamento em altos campos é o resultado da média sobre todos os cristalitos com diferentes orientações e usualmente é descrito por $\Delta\rho/\rho_0 \sim H^\alpha$, com $\alpha \sim 1$ [85].

O comportamento da magnetoresistividade no caso dos sistemas magnéticos é ainda mais complexo. Em compostos ferromagnéticos a aplicação de campo magnético favorece o aumento dos domínios cuja energia magnética é menor; com o aumento progressivo do campo,

estes domínios são rodados de forma que sua magnetização se alinhe com o campo externo resultando uma magnetoresistência negativa.

Já no caso de sistemas antiferromagnéticos colineares, de acordo com o modelo de campo molecular [86], para um campo magnético aplicado na direção paralela aos momentos ocorre uma redução da flutuação dos momentos na direção paralela ao campo e um reforço desta flutuação na direção oposta ao campo. Este efeito contribui para a magnetoresistência da forma $\rho \propto H^2$ até um campo crítico H_{c1} . Quando a energia Zeeman supera a energia de anisotropia o sistema sofre uma transição de primeira ordem do estado antiferromagnético ao de "spin flop" em H_{c1} . Com o subsequente aumento do campo, o sistema sofre a transição de segunda ordem em H_{c2} de "spin flop" ao estado paramagnético (vide fig. 2.3.1). Se o campo magnético aplicado estiver inicialmente na direção perpendicular aos momentos magnéticos do material, estes sofrerão também uma transição de segunda ordem em H'_{c2} , onde $\mu(H_{c2} - H'_{c2})$ é da ordem da energia de anisotropia do material para baixas temperaturas.

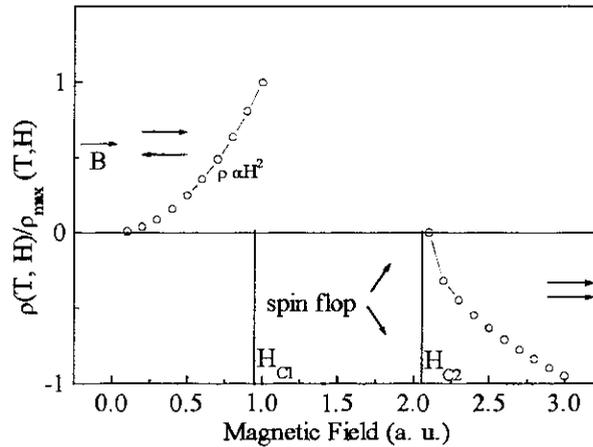


Figura 2.3.1 Cálculo do comportamento da Magnetoresistência em função do campo magnético aplicado, para um sistema antiferromagnético de acordo o modelo de campo médio ref. 86.

2.4 Campo elétrico cristalino

Ions magnéticos em uma rede cristalina experimentam um campo elétrico gerado pelas cargas dos átomos vizinhos. Este campo constitui o campo elétrico cristalino (CEC), que levanta a degenerescência nos níveis de energia da componente z do momento angular orbital L_z . Esta mudança na parte orbital das funções de onda eletrônicas modificam o estado fundamental destas funções e sua magnitude, e possivelmente, a direção do momento magnético.

A interação com o CEC (\mathcal{H}_{CEC}), que representa uma perturbação ao hamiltoniano do átomo livre, pode ser adicionada à interação coulombiana do elétron com o núcleo (\mathcal{H}_{coul}), à interação elétron-elétron, e à interação spin-órbita (\mathcal{H}_{LS}). De acordo com sua intensidade relativa, existem três regimes para a interação do CEC, assim:

1. interação de CEC forte, observada nos elementos de transição $4d$ e $5d$:

$$\mathcal{H}_{CEC} > \mathcal{H}_{coul} \gg \mathcal{H}_{LS} \quad (2.4.1)$$

2. Interação de campo cristalino médio, observada nos elementos $3d$:

$$\mathcal{H}_{CEC} \approx \mathcal{H}_{coul} \gg \mathcal{H}_{LS} \quad (2.4.2)$$

3. Interação de CEC fraca, nos elementos $4f$:

$$\mathcal{H}_{coul} \gg \mathcal{H}_{LS} \gg \mathcal{H}_{CEC} \quad (2.4.3)$$

A interação mais importante nos sistemas magnéticos são as interações magnéticas. A interação com o campo cristalino é considerada como uma perturbação. Para a solução completa do problema é necessário encontrar os elementos de matriz do hamiltoniano perturbado.

A magnitude e o sinal do campo cristalino em compostos com íons magnéticos são atribuídos a electronegatividade dos átomos na vizinhança do íon magnético e sua localização na rede cristalina. Em compostos intermetálicos o modelo de carga pontual deveria ser modificado para permitir a superposição das funções de onda dos íons magnéticos as dos átomos vizinhos e os complexos efeitos de "encobrimento" dos elétrons responsáveis pelas propriedades magnéticas, pelos elétrons das camadas mais externas do íon. Porém o modelo serve para ilustrar o efeito da interação do campo cristalino em muitos compostos, por exemplo na família $R_mNi_nB_nC_m$ ($n = 1,2$ e $m = 1$).

No caso de interação do campo cristalino fraca, um elétron pertencente ao íon magnético com carga q_i , sob a influência de um potencial V formado pelas cargas dos elétrons dos íons vizinhos não magnéticos e os elétrons de condução, possui uma energia potencial $q_i V$. A interação de todos os elétrons com o potencial V é a soma das interações sobre cada elétron.

Então temos:

$$W_C = \sum_i^N q_i V(x_i, y_i, z_i) \quad (2.4.5)$$

O problema é encontrar os elementos de matriz do hamiltoniano perturbado. A integração desse hamiltoniano é feita em termos das funções de onda do íon livre [87]. As funções de

onda do íon livre são expandidas em funções de estado $\varphi(r_i, \theta_i, \phi_i)$ do elétron livre. Estas φ são as autofunções do operador $V(x_i, y_i, z_i)$ no hamiltoniano do campo cristalino (\mathcal{H}_{CEC}). Os elementos da matriz expressos em coordenadas polares são:

$$\int \varphi^*(r_i, \theta_i, \phi_i) r Z_{n,m}(r_i, \theta_i, \phi_i) \varphi(r_i, \theta_i, \phi_i) dr \quad (2.4.6)$$

Para calcular estes elementos de matriz do hamiltoniano da interação do \mathcal{H}_{CEC} (expressão 2.4.5) é mais conveniente usar o método dos operadores equivalentes de Stevens [88] usando o teorema de Wigner-Eckartd [89]. Assim o operador hamiltoniano pode ser expresso como:

$$\mathcal{H}_{\text{CEC}} = \sum_n \sum_{m=1}^n [A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n] O_n^m(J) \quad (2.4.7)$$

onde os valores para $\langle r^n \rangle$ foram tabulados por Freeman e Watson [90]. θ_N é o fator multiplicativo de Stevens, $O_n^m(J)$ é operador de Stevens (os valores destes operadores foram tabulados por Hutchings [91]). O termo A_n^m está relacionado com a distribuição geométrica das cargas na vizinhança do íon. O hamiltoniano \mathcal{H}_{CEC} é geralmente escrito na forma convencional:

$$\mathcal{H}_{\text{CEC}} = \sum_n \sum_{m=0}^n B_n^m O_n^m(J) \quad (2.4.8)$$

onde B_n^m são coeficientes numéricos. O número de termos depende de cada situação particular. Por exemplo, a equação 1.2.4 é o hamiltoniano do campo cristalino em termos dos operadores de Stevens para os elementos de terra rara.

As interações dos íons magnéticos com o campo elétrico cristalino produzem o desdobramento dos autovalores de J_z o que se reflete nos resultados experimentais. Por exemplo, uma pronunciada anisotropia magneto-cristalina responsável pela redução da magnetização total do cristal, e não seguimento da escala de *de Gennes* em alguns compostos de terra rara.

Os parâmetros do campo cristalino podem ser estimados a partir de ajustes de medidas experimentais como magnetização, susceptibilidade, calor específico, e espalhamento inelástico de nêutrons. Em particular o coeficiente B_2^0 pode ser determinado por medidas magnéticas, já que o termo dominante do \mathcal{H}_{CEC} em muitos sistemas é $B_2^0 O_2^0$. Neste caso a direção de fácil magnetização é determinada pelo sinal do B_2^0 . Wang [92] e Boutron [93] demonstraram que só os termos do campo cristalino O_2^0 e O_2^2 contribuem para a temperatura de Weiss em monocristais, e obtiveram a expressão para B_2^0 escrevendo a susceptibilidade magnética $\chi(T)$ em série de potências de $1/T$, desta maneira as componentes da temperatura paramagnética de Curie podem ser expressas em termos dos parâmetros B_2^0 e B_2^2 :

$$k_B \theta_z = -\frac{1}{5} B_2^0 (2J - 1)(2J + 3) \quad (2.4.9)$$

$$k_B \theta_x = \frac{-1}{10} (B_2^0 - B_2^2)(2J - 1)(2J + 3) \quad (2.4.10)$$

onde z é ao longo do eixo c e x é ao longo do eixo a na estrutura tetragonal. Nesta estrutura o termo dominante no hamiltoniano de campo cristalino é B_2^0 então:

$$B_2^0 = \frac{10}{3(2J - 1)(2J + 3)} (\theta_z - \theta_{xy}) \quad (2.4.11)$$

Esta expressão é obtida supondo que não existe interação entre os íons magnéticos.

CAPÍTULO 3

OS MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Preparação das amostras

Para a realização desta tese dois grupos de amostras foram preparadas: RNiBC e $\text{RNi}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$, com $R = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$. A dopagem com 1% de ^{57}Fe permite realizar medidas de espectroscopia Mössbauer^(*). A lista de compostos preparados aparece nas Tabela 2.1 (a) e (b). O YNiBC, LaNiBC e o ScNiBC também foram preparados e caracterizados em suas propriedades estruturais e elétricas, por medidas de difração de raios X e resistividade DC, respectivamente. Estes compostos não fazem parte essencial do trabalho, mas como eles não são magnéticos, a idéia é complementar o nosso estudo "extraindo" a contribuição não magnética do sistema RNiBC.

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 átomos que formam os compostos RNiBC possuem ponto de fusão (em atmosfera normal) e pressão de vapor diferentes (T_f, p_v). O carbono tem $T_f = 4.100\text{K}$, boro $T_f = 2.300\text{K}$, níquel $T_f = 1.726\text{K}$, o ^{57}Fe $T_f = 1.809\text{K}$ e os átomos de terra rara possuem temperaturas de fusão entre $1.000\text{K} < T < 2.000\text{K}$. A temperatura atingida pelo arco voltaico não funde o carbono, este necessita uma

(*) Medidas de espectroscopia Mössbauer feitas nos compostos $\text{RNi}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$ com $R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$, para obter informação local (na vizinhança do ^{57}Fe (Ni)), sobre a possível configuração magnética de cada composto R_2C_2 (NiB)₂.

temperatura que ultrapassa a temperatura de fusão do tungstênio (material de que é feita a ponta do forno) com $T_f = 3680$ K. O que acontece é que os outros elementos (níquel, boro e terra rara e ^{57}Fe -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. Deve ser considerada também a variação da pressão de vapor com temperatura pois ela pode ser alta,

Composto	nome	perda massa	Tratamento Térmico	
			%	T ($^{\circ}\text{C}$) t (h)
GdNiBC	A81	3	1050	88
GdNiBC	A100	1,5	1000	63
GdNiBC	A102	-	1050	58
GdNiBC	A115	-	1000	48
GdNiBC	D39	0,7	1000	48
GdNiBC	D42	0,6	1000	48
TbNiBC	A98	2	1000	48
TbNiBC	A101	3,6	1000	63
TbNiBC	A110	3	1000	48
TbNiBC	D38	0,7	1000	48
TbNiBC	D45	1	1000	48
TbNi ^{11}BC	D56	-	1000	48
DyNiBC	A113	2,5	1000	52
DyNiBC	D37	1	1000	48
DyNi ^{11}BC	D55	-	1000	48
HoNiBC	D36	0,9	1000	48
HoNiBC	D44	1	1000	48
ErNiBC	A103	3	1000	50
ErNiBC	D35	0,7	1000	48
ErNiBC	D43	1	1000	48
NdNiBC	A116	2,6	1000	52
LaNiBC	A118	-	1000	48
YNiBC	A86	1,6	1050	50
YNiBC	A105	1,3	1000	58
YNiBC	D40	1,3	1000	48

a)

Composto	nome	perda massa	Tratamento Térmico	
			%	T ($^{\circ}\text{C}$) t (h)
GdNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D08	0,4	1000	50
GdNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D22	-	1000	48
GdNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D30	0,5	1000	48
GdNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D23	0,2	1000	48
GdNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D30	0,5	1000	48
TbNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	A130	1	1000	48
TbNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D09	1,44	1000	48
TbNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D24	0,6	1000	48
DyNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D06	2,5	1000	48
DyNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D53	1	1000	48
HoNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	A108	-	1000	48
HoNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D10	1,4	1000	48
HoNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	A120	1	1000	48
ErNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D07	-	1000	48
NdNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D31	0,5	1000	48
NdNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D34	1,3	1000	48
PrNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	D33	1,4	1000	48
TmNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{B}$	A122	0,8	1000	48
ScNi $_{0,99}$ $^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$	A125	0,2	1000	48

b)

Tabela 3.1.1 Lista de compostos preparados, indicando a perda da massa após a fusão e a temperatura e o tempo de tratamento térmico a) sem dopagem de 1% de ^{57}Fe no sítio do Ni e b) com dopagem de 1% de ^{57}Fe no sítio do Ni.

mesmo antes da fusão, causando a perda de material no processo. Além disso, o boro é um elemento muito leve e possui muito baixa condutividade térmica. 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 neste 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 a 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 fase principal (1111).

Outro método de preparação dos compostos (1111) empregado, descrito em alguns trabalhos [94, 95], consiste na preparação do composto intermediário Ni-B (ou $\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{B}$ nas amostras dopadas). Fundindo primeiro 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 ($\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{B}$) e fundimos 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 melhorada, já que continuavam aparecendo outras fases diferentes da 1111.

Na última tentativa usamos níquel em pó, boro amorfo e carbono em pó em proporção estequiométrica para formar a fase III. 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 de 1% ou menos. Com este procedimento conseguimos melhorar significativamente a qualidade da amostra em relação a sua "pureza". A melhor qualidade da amostra, neste caso provem da boa difusão da terra rara e do ^{57}Fe na pastilha de BNiC , e também por reduzir as perdas de boro ao fundir uma pastilha compactada com o níquel e o carbono.

Outra consideração a fazer no caso destas amostras é sobre a possível orientação parcial dos cristais ou grãos ao fundir a amostra no forno de arco que possui uma base de cobre que é resfriada por água que circula por uma tubulação. Então ao fundir a amostra 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 fundir a amostra. Em nosso caso, os compostos RNiBC e $\text{RNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{BC}$ possuem estrutura cristalina tetragonal, e é esperado uma orientação parcial nas amostras [71].

Preparamos amostras de LaNiBC , ScNiBC , YNiBC , TmNiBC , ErNiBC , HoNiBC , DyNiBC , TbNiBC e GdNiBC , NdNiBC , PrNiBC puras e, em alguns casos, dopadas com ^{57}Fe . Os compostos de La, Sc, Tm, Nd, Pr foram preparados, mas não conseguimos fase pura.

Usando o método de preparação escolhido para produzir estes compostos, na forma policristalina, foi realizada a fusão em forno à arco em baixa pressão de argônio ultrapuro

(vide fig. 3.1.1), fundindo as quantidades estequiométricas de elementos da mais alta pureza. Para melhor homogenização, as amostras foram fundidas 3 vezes virando o “botão” a cada

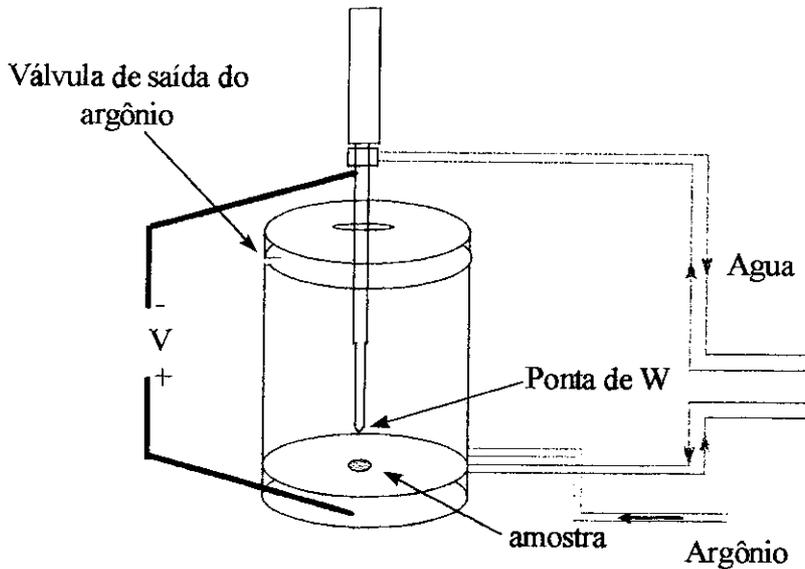


Figura 3.1.1 Forno de arco voltaico utilizado na fusão das amostras.

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, após a última fusão, foi menor do que 1%, para aquelas de boa qualidade.

Para fazer as medidas de resistividade, resistividade sob pressão e magnetoresistividade, as amostras em forma de “botões” foram cortadas de forma retangular ($\sim 0.9 \times 0.9 \times 3 \text{ mm}^3$). 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 1000°C por dois dias. Finalmente, retiramos o tubo do forno e imediatamente o mergulhamos em nitrogênio líquido, para resfriamento rápido das amostras.

3.2 Medidas de difração de raios X

As medidas de difração de raios X das amostras foram feitas à temperatura ambiente. Os espectros de difração de raios X são obtidos utilizando-se um difractômetro universal de pó, em uma geometria de reflexão, como mostrado no esquema da fig. 3.2.1. O feixe incide sobre a amostra e se difracta de acordo com a relação $2d\sin\theta = n\lambda$, onde d é a distância entre os planos cristalográficos. Depois o feixe é monocromatizado por um cristal de quartzo, e somente fótons com comprimento de onda em torno de $\lambda = 1,54179 \text{ \AA}$ (Cu $K\alpha$) atingem o detector. Estes fótons geram o espectro da amostra, que mostra os picos associados a cada um dos planos de reflexão da estrutura cristalina. A análise destes espectros foi realizada utilizando um programa computacional, *Celref* [96], para a determinação dos parâmetros de rede do composto.

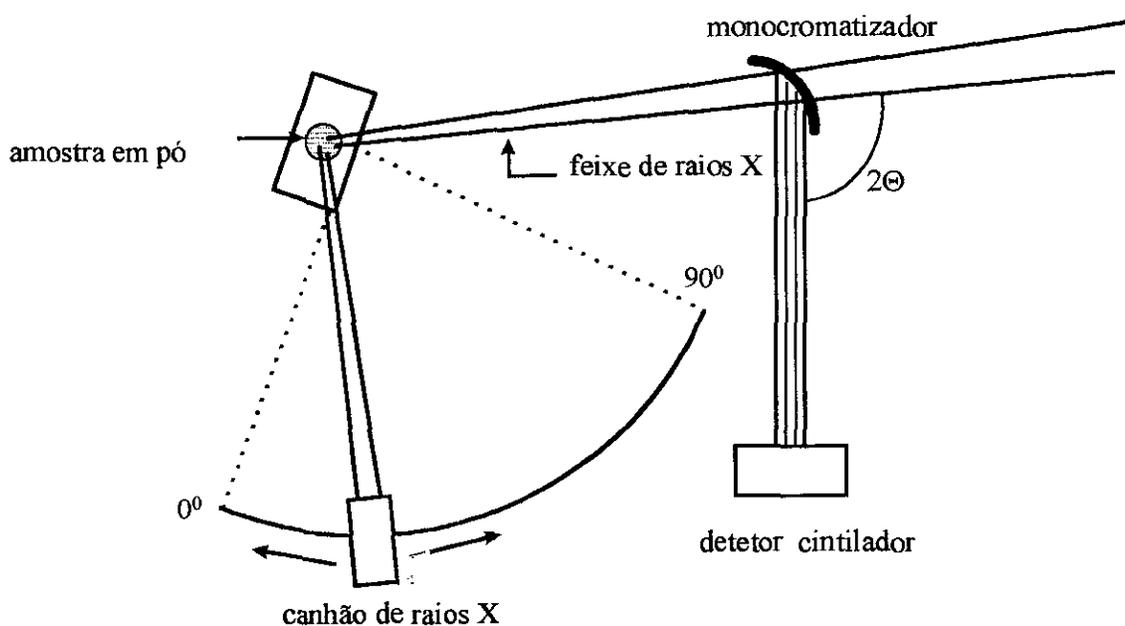


Figura 3.2.1 Representação esquemática da geometria de reflexão utilizada nas medidas de difração de raios X Ref. 97.

3.3 Os criostatos

Nas medidas de resistividade, resistividade sob pressão, e susceptibilidade, utilizamos criostatos comerciais *Janis*; e na magnetoresistividade utilizamos um criostato *Oxford*, como mostrado nas figuras 3.3.1 e 3.3.2. O criostato *Oxford* contém uma bobina supercondutora que gera campos de até 8 T em banho de hélio e mantendo a amostra com $1,8\text{K} < T < 300\text{K}$. 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 1,6K. O conjunto de porta amostras e sensores para medida e controle de temperatura é colocado no interior deste compartimento (vide fig. 3.2.1).

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, evitando o desperdício de hélio líquido. A figura 3.3.2 apresenta também a haste utilizada nas medidas de resistividade e magnetoresistividade. 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 dados na seção 3.6.

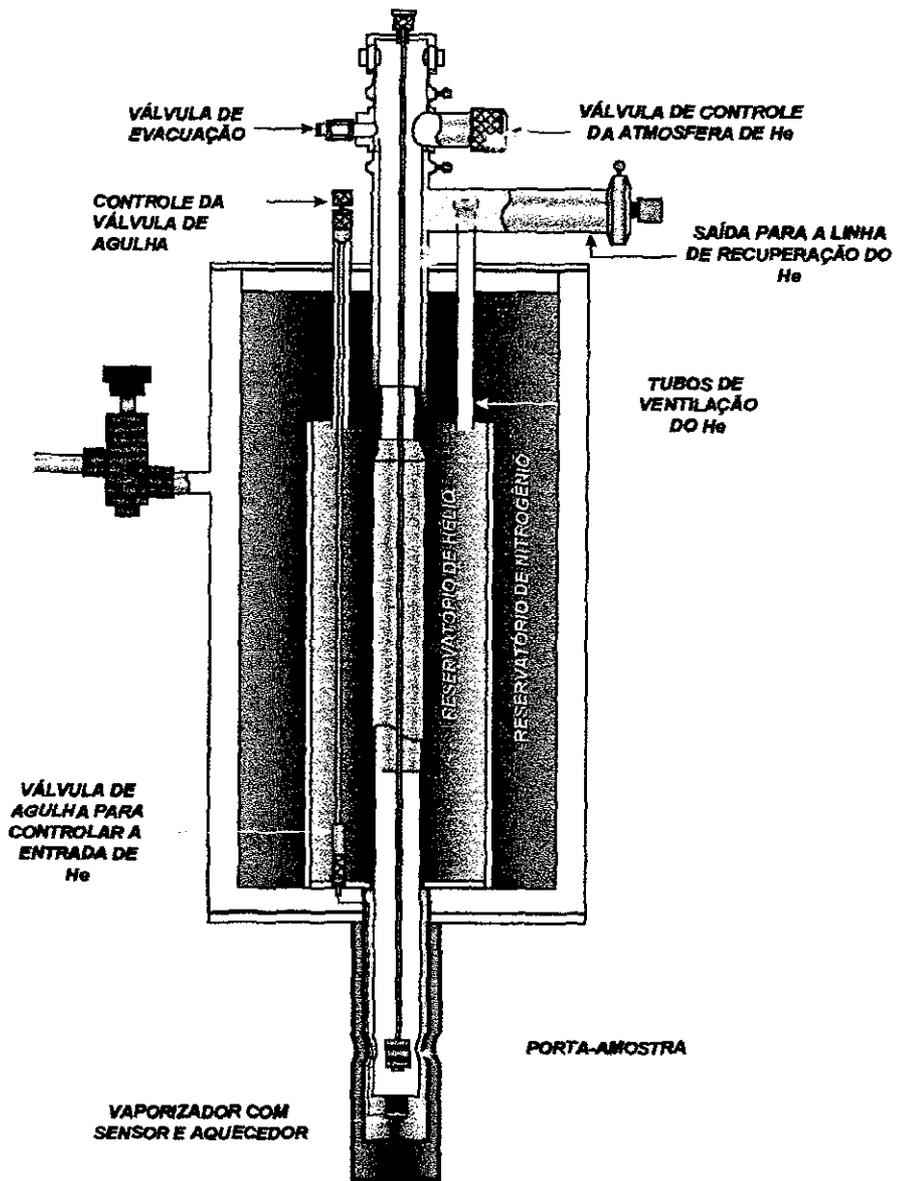


Figura 3.3.1 Criostato *Janis* de fluxo utilizado nas medidas de resistividade e susceptibilidade AC.

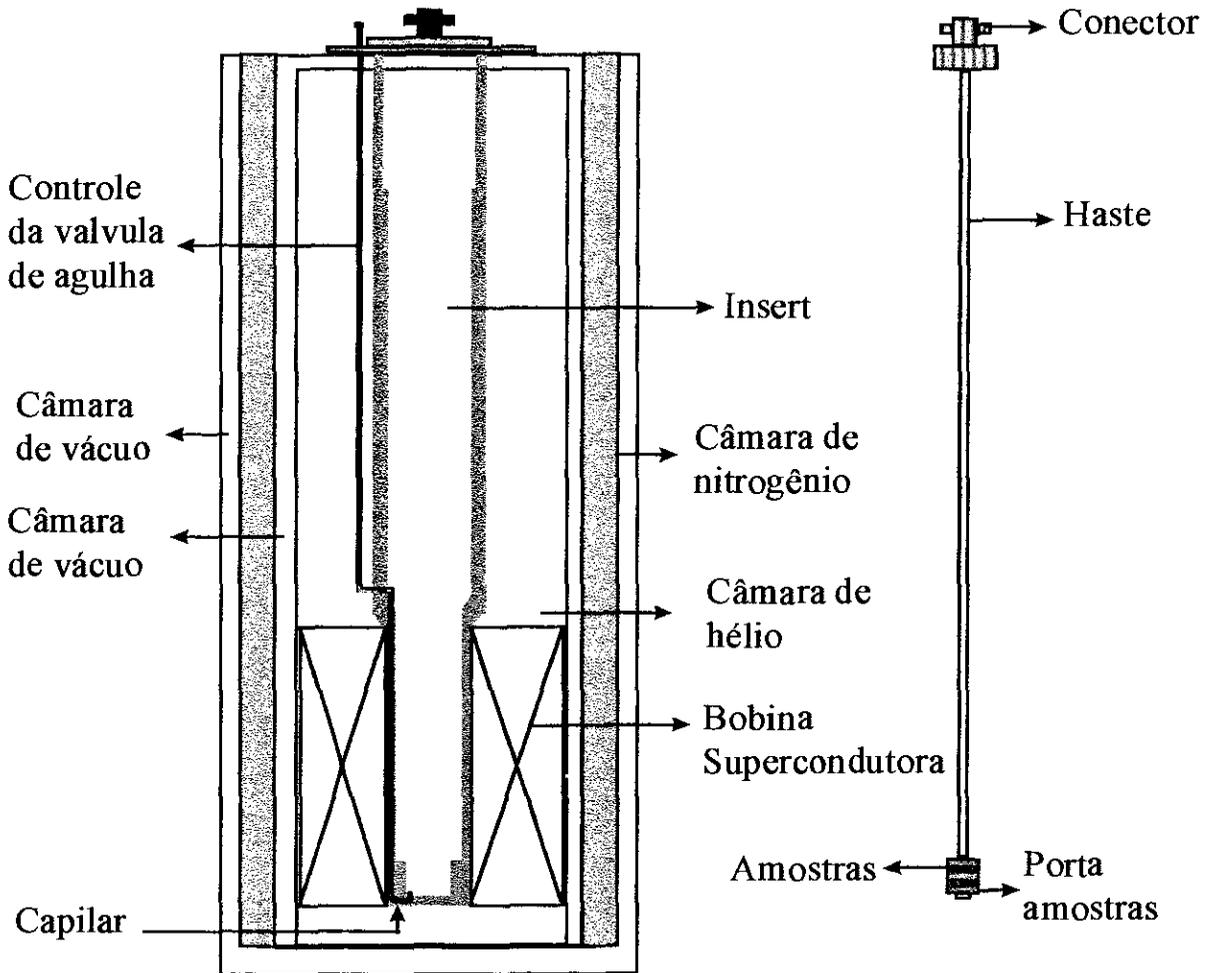


Figura 3.3.2 Criostato *Oxford* com bobina supercondutora para medida de magnetoresistência, a direita um diagrama do porta amostras utilizado nas medições de magnetoresistência.

3.4 Resistividade elétrica

3.4.1 Medidas de resistividade elétrica DC

O diagrama de bloco do sistema de medida de resistividade está mostrado na fig. 3.4.1.1. Esta montagem permite medir quatro amostras ao mesmo tempo, utilizando um multímetro tipo "scanner" com 10 canais de leitura. A seleção destes canais é feita por um sistema interno de relés, que são acionados através do computador. As amostras são alimentadas por uma fonte de corrente *DC* estabilizada. Uma resistência padrão, de 100 Ω , faz parte do circuito das amostras e a voltagem nos terminais desta resistência é medida por um dos canais do multímetro. Esse valor serve para monitorar a corrente que circula pelas amostras. As amostras são instaladas sobre uma peça retangular de cobre dourado, de dimensões 4,5 x 3 x 0,8 cm (vide fig.3.4.1.2). O isolamento elétrico entre o cobre e as amostras é feito colando-se com verniz GE (*GE-General Electric* - comumente utilizado no isolamento de fios elétricos) uma folha de papel de cigarro muito fina na superfície do cobre. As amostras são fixadas, também com verniz GE, sobre o papel. Este verniz possui uma boa condução térmica, o que melhora o contato térmico entre a amostra e o cobre. Os condutores das amostras (fios de cobre de cerca de 70 μm de diâmetro) são presos sobre o papel, com o mesmo verniz, para evitar que em baixas temperaturas as tensões nos fios rompam os contatos de tinta prata. A conexão entre a fiação da haste e do porta amostras é feita através de solda comum na outra face da peça de cobre.

A temperatura é monitorada por um diodo de silício DT-470 *Lake Shore* previamente calibrado. A medida nas amostras é feita com a corrente em dois sentidos (I^+ e I^-) para

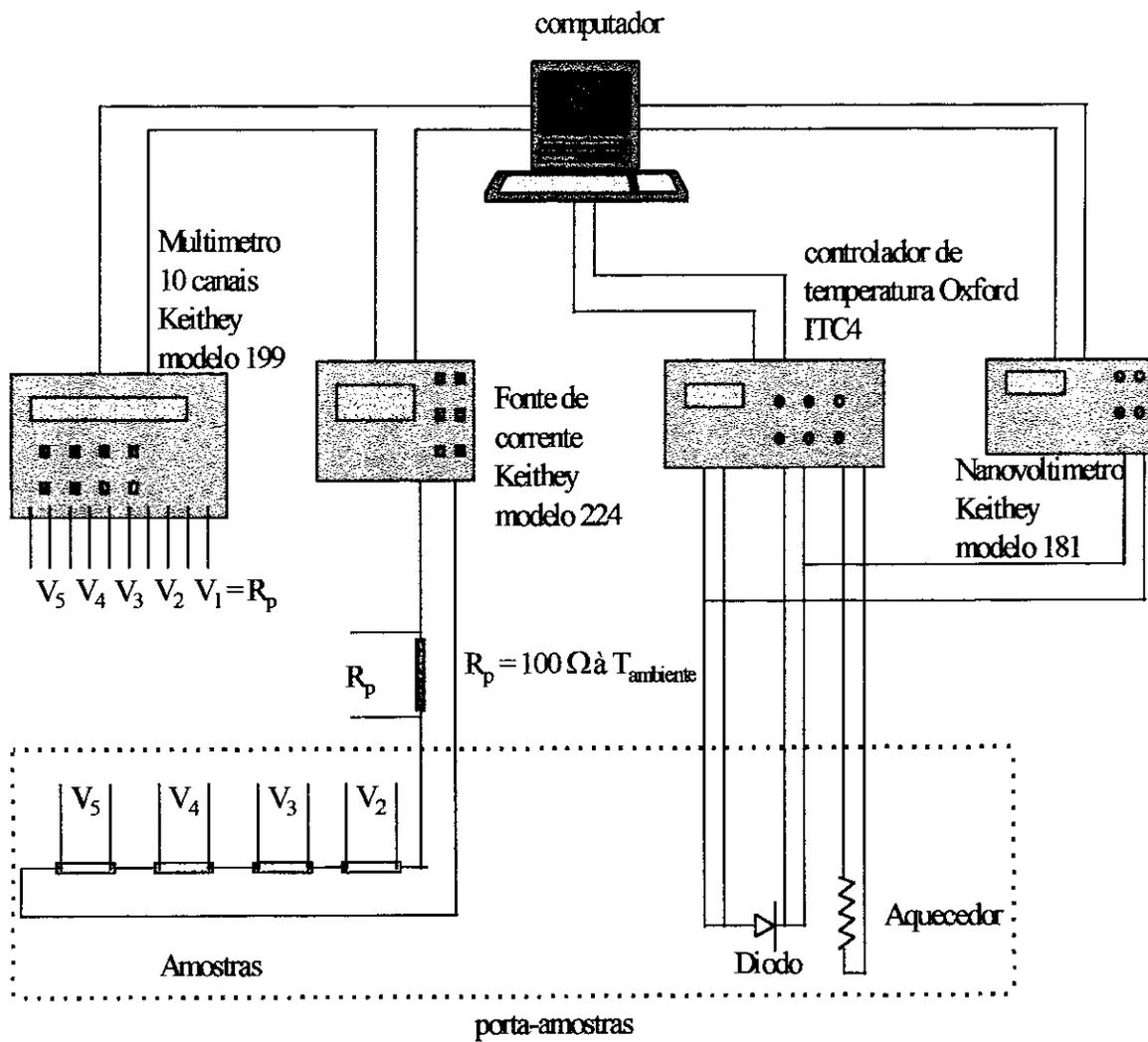


Figura 3.4.1.1 Diagrama de bloco do sistema de medida de resistividade elétrica DC.

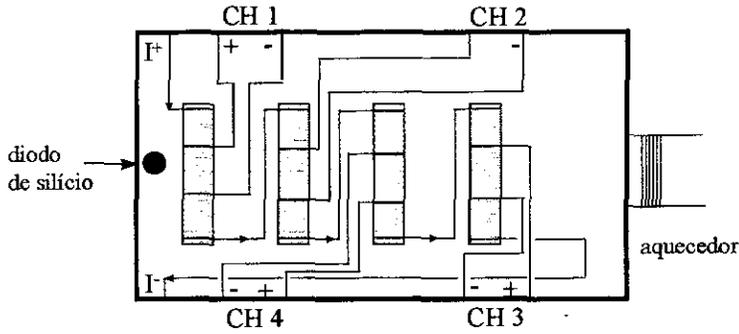


Figura 3.4.1.2 Representação esquemática do porta-amostras: as amostras são coladas ao porta-amostras sobre a superfície de uma peça de cobre. O sensor de temperatura, instalado próximo das amostras, e um aquecedor solidário ao cobre, na parte superior, são usados para fazer o controle de temperatura. As ligações são feitas de modo a não haver contato elétrico entre os condutores de corrente e de tensão das amostras.

minimizar os erros provenientes de ruído e do efeito termopar. Isto pode ser verificado pela

equação:

$$V^+ - V^- = (RI^+ - v) - (RI^- - v) = 2RI \quad (3.4.1)$$

onde $V^+ = RI^+$ é a voltagem lida em uma das amostras, $v = v_{ruído} + v_{fem}$ que não dependem do sentido da corrente, e $I^+ = -I^-$. A cada sentido da corrente a temperatura é medida (antes e depois das medidas dos canais), para nos assegurarmos da estabilidade de temperatura. Utilizamos o método de quatro pontas para a medida da resistividade: dois contatos para aplicação de corrente e outros dois para medida da voltagem. Os contatos elétricos entre as amostras e condutores são feitos com tinta-prata ou epoxi-prata. Duas são as configurações possíveis dos contatos para o cálculo da resistividade, mostradas nas figs 3.4.3 (a) e 3.4.3 (b).

O cálculo da resistividade utilizando a primeira configuração da fig 3.4.1.3 é simples e é dado por:

$$\rho = R \frac{Lc}{d} \quad (3.4.2)$$

3.4.2 Medida AC de resistividade elétrica

O sistema de resistividade AC foi implementado para fazer medidas com maior resolução (de ordem menor que nanovolts) comparado ao sistema DC. Este sistema de medição é composto de um porta amostras, que possui as mesmas características do descrito no sistema DC, um controlador de temperatura, uma ponte de resistências com uma fonte que fornece corrente AC para as amostras, (modelo LR700 com multiplexer LR720 da *Linear Research*), e um computador com um programa para aquisição e controle da medida. O diagrama de bloco do sistema AC para medida de resistividade elétrica aparece na fig. 3.4.2.1.

A ponte também possibilita medir resistências com um mínimo de potência aplicada. Porém, é importante levar em conta a resistência dos contatos que pode ser maior que a da amostra, dissipando maior potência. Este efeito é mais importante no caso de medidas em baixas temperaturas, para evitar sobreaquecimento das amostras estabelecendo-se um gradiente térmico com o banho (peça de cobre).

A frequência de excitação da corrente aplicada pela ponte é de 16 Hz fixa. O programa de controle e aquisição de dados faz a leitura em seqüencial de cada amostra, e mede a temperatura antes e depois da leitura dos canais, o valor da resistência das amostras equivale ao da componente real fornecida pela ponte.

O sistema de medida de resistividade AC foi construído para ser compatível com diferentes porta amostras, de modo que pode ser utilizado para magnetoresistividade e resistividade sob pressão, conforme descreveremos em seguida.

3.5 Magnetoresistência

No sistema de medida da magnetoresistência utilizamos uma bobina supercondutora da *Oxford* (vide fig. 3.3.2), que gera campos magnéticos até 8 T, $T = 4,2\text{K}$ (o campo da bobina pode atingir 10 Tesla bombeando o hélio líquido até $T = 2,2\text{K}$). A bobina supercondutora fica imersa no banho de hélio líquido, como é mostrado na fig. 3.3.2. Um termômetro de resistência de carbono calibrado ("carbon- glass" da *Lake Shore Cryotronics*), próprio para medidas na presença de campos magnéticos, instalado próximo às amostras, foi utilizado para medir a temperatura "real" das amostras, já que seu valor é pouco afetado pelo campo magnético à temperaturas abaixo de 20K. A temperatura é controlada por um sensor de arseneto de gálio (GaAsAl da *Lake Shore*). O diagrama de bloco do sistema é mostrado na fig. 3.5.4.

Uma voltagem V é fornecida pela fonte de alimentação do magneto, cujo valor é proporcional a corrente I e portanto proporcional ao campo magnético H gerado pelo ímã, é registrada a cada ponto pelo computador. O valor do campo, em tesla, é calculado pelo programa de controle através de um fator linear entre V e H .

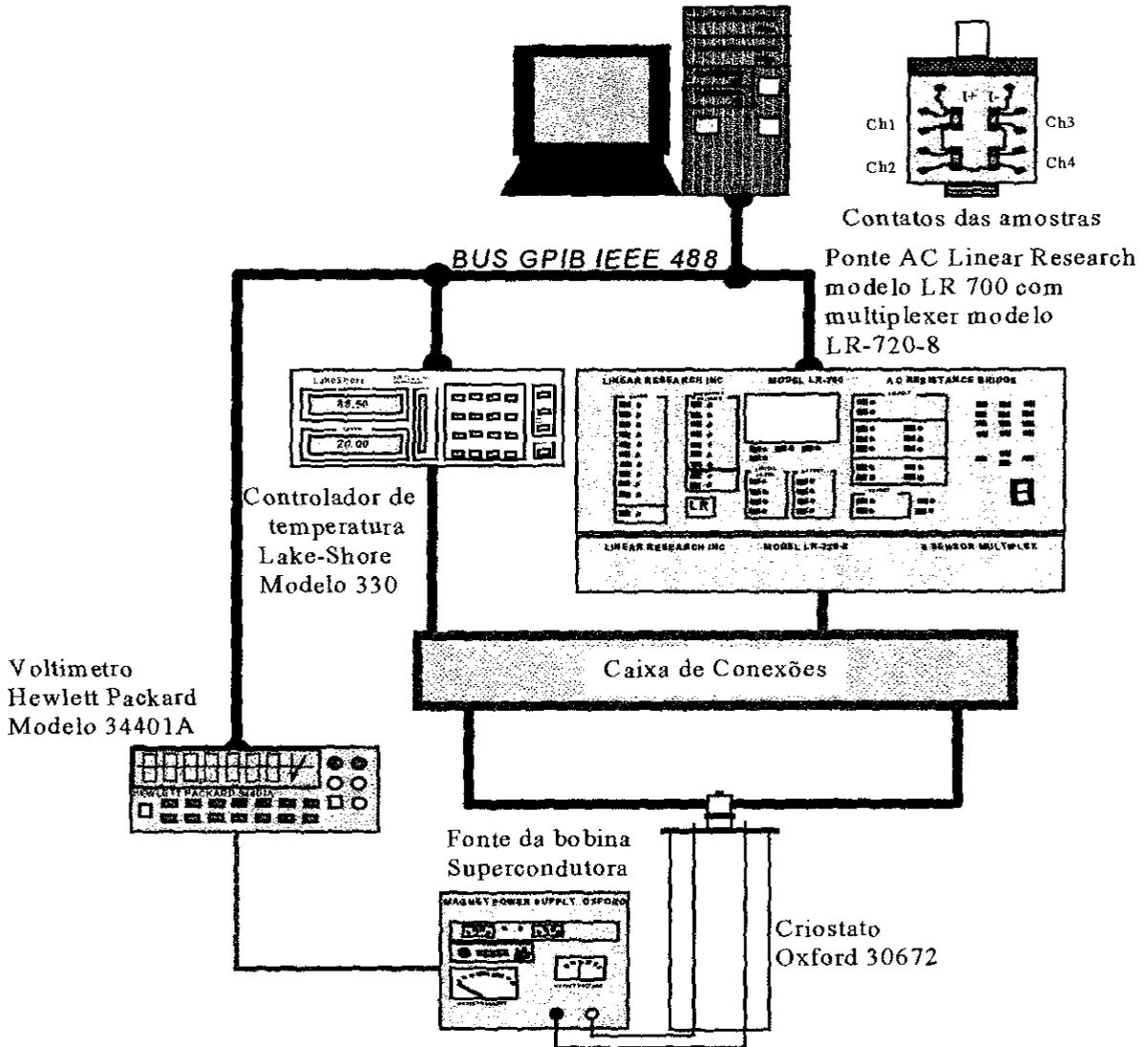


Figura 3.5.1 Diagrama de bloco do sistema AC para medida da magnetoresistência.

3.6 Medidas de resistividade sob pressão

As medidas de resistividade sob pressão foram feitas em uma célula de pressão hidrostática ($P_{\max} \sim 25 \text{ kbar}$) não magnética, semelhante a que foi utilizada na Ref. [100] (vide fig. 3.6.1 desta referência). Uma mistura de óleo mineral com *n-pentano*, proporção de 40:60, foi utilizada como meio de transmissão de pressão. A pressão é modificada à temperatura ambiente, e então a célula é resfriada para se obter as curvas de R vs T . A temperatura durante as medidas é monitorada por um diodo de silício em bom contato térmico com a célula. Uma variação muito lenta de temperatura ($\sim 0,1 \text{ K/min}$) foi necessária para garantir a ausência de gradiente térmico entre a amostra e o termômetro (diodo de silício). A pressão é medida *in situ* à temperatura ambiente, por um manômetro resistivo de manganina. Os valores de pressão em baixas temperaturas são calculados usando a curva de calibração de P_{He} vs P_{TA} (He -temperatura do hélio líquido e TA -temperatura ambiente) da ref. [101], onde P_{He} foi obtido da dependência com a pressão da temperatura de transição supercondutora do *In* ou do *Sn*. O sistema de medida e aquisição de dados utilizados são os mesmos da resistividade AC, já descritos anteriormente.

3.7 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 3.7.1 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 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 3.7.1), 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 a bobina primária e as secundárias 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 3.7.1). A haste do porta-amostras têm 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. 3.7.1 é colocado no criostato, da mesma forma como é feito na resistividade, representado na fig. 3.2.1. O controle e a medida de temperatura são feitos basicamente da mesma forma, como já descrito na seção 3.4. 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

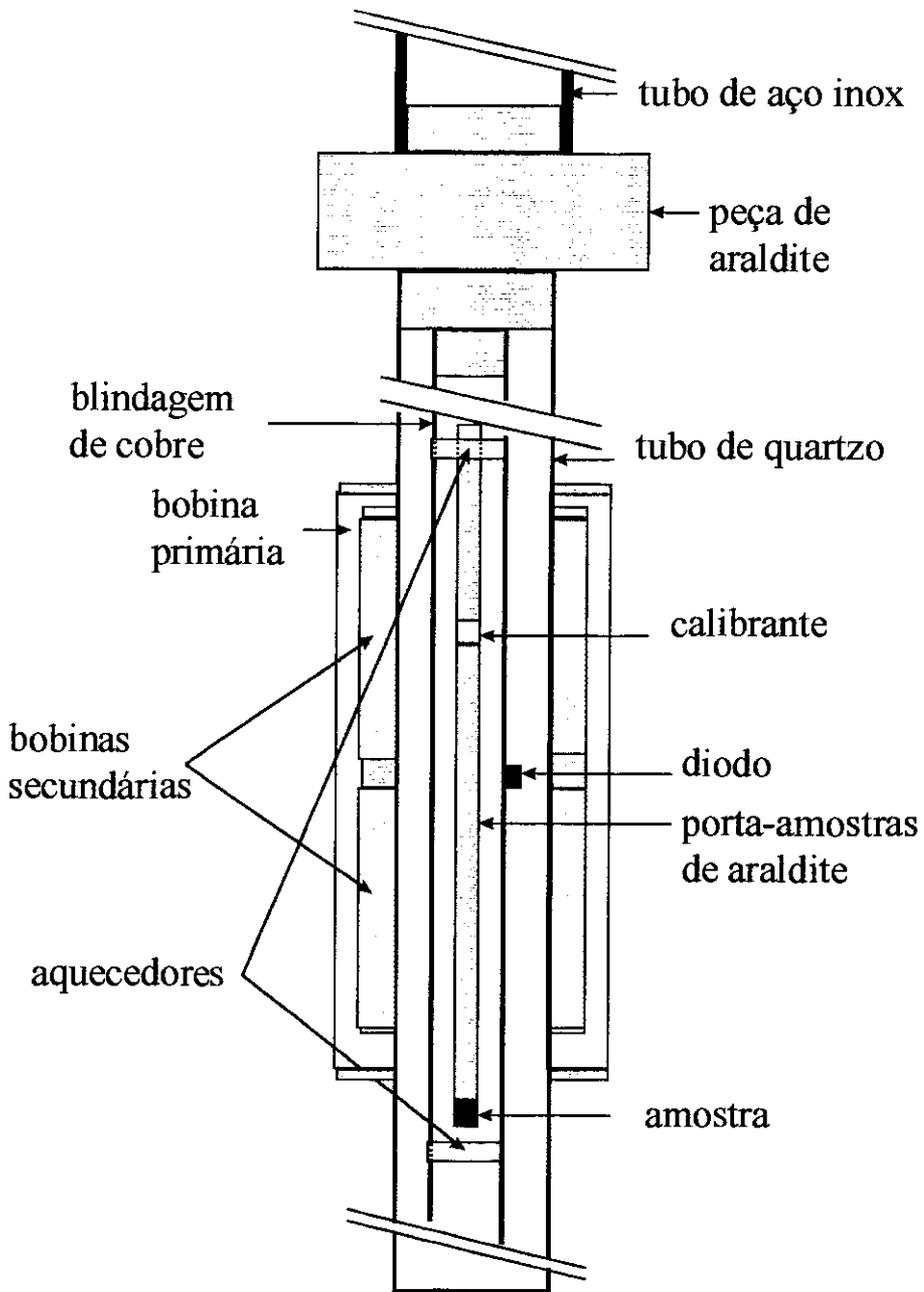


Figura 3.7.1 Esquema do haste da susceptibilidade, detalhando a parte onde estão as bobinas e a amostra a ser medida.

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. 3.7.2), 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.

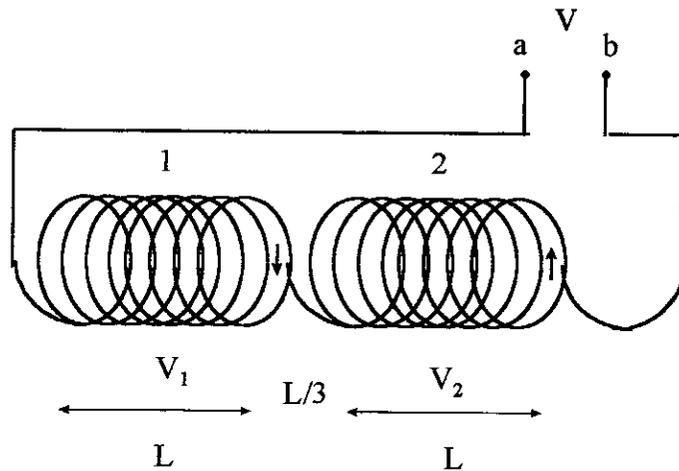


Figura 3.7.2 O circuito mostra as bobinas secundárias ligadas em série com sentido de enrolamento de uma invertido com relação ao da outra, tal que as tensões induzidas em suas espiras têm sinais contrários.

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 onde o campo magnético é 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. 3.7.3.

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:

$$\chi'_{am} = const \times \left\{ \frac{M_{am}}{m_{am}} \right\} \times (2\alpha \mathcal{K} \chi'_{am}(\omega)) \quad (3.7.1)$$

e

$$\chi''_{am} = const \times \left\{ \frac{M_{am}}{m_{am}} \right\} \times (2\alpha \mathcal{K} \chi''_{am}(\omega)) \quad (3.7.2)$$

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:

$$const = \left\{ \frac{M_C}{m_C} \right\} \frac{c}{T - \theta_p} \frac{1}{2\alpha \mathcal{K} \chi'_{cal}(\omega)}, \quad (3.7.3)$$

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

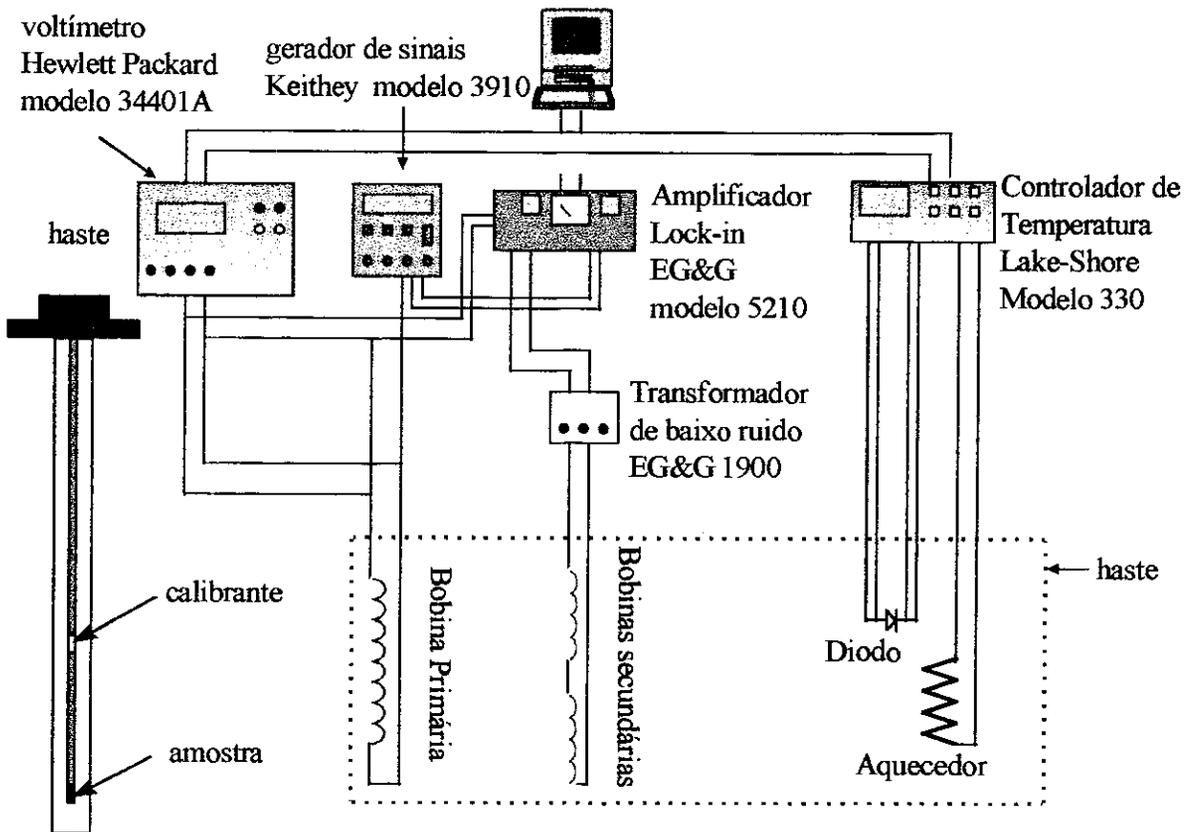


Figura 3.7.3 Diagrama de bloco do sistema de medida da susceptibilidade AC.

acordo com o modelo *Curie-Weiss*. Maiores detalhes podem ser encontrados na referência [50]. Utilizamos como calibrante o composto sulfato férrico de amônia, com fórmula química: $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, que é antiferromagnético abaixo de $\theta_p = 0,03K$, com momento efetivo $p_{eff} = 5,89$ [102]. O valor teórico da constante de *Curie* é obtido através da seguinte equação:

$$C = \frac{N_a \mu_B^2 p_{eff}^2}{3k_B} \quad (2.7.4)$$

onde $p_{eff} = g \{ J(J+1) \}^{1/2}$, 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.

3.8 Magnetização

3.8.1 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

Uma parte das medidas de magnetização foram feitas em um magnetômetro de amostra vibrante, tipo *Foner*, no Laboratório de Magnetização e Resistividade do CBPF (vide fig. 3.8.1). A amostra fica presa na extremidade de uma haste que vibra devido a ação de um transdutor eletromecânico, este movimento de vibração é perpendicular ao campo magnético \vec{H} externo aplicado. A vibração da amostra, magnetizada pela presença do campo, induz uma tensão alternada nas bobinas de captação de sinal. Este sinal, que é proporcional ao momento magnético da amostra, é integrado e enviado a um sistema de aquisição de dados controlado por computador. As medidas realizadas nas amostras de $DyNi^{11}BC$ e $TbNi^{11}BC$ em Braunschweig na Alemanha foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante.

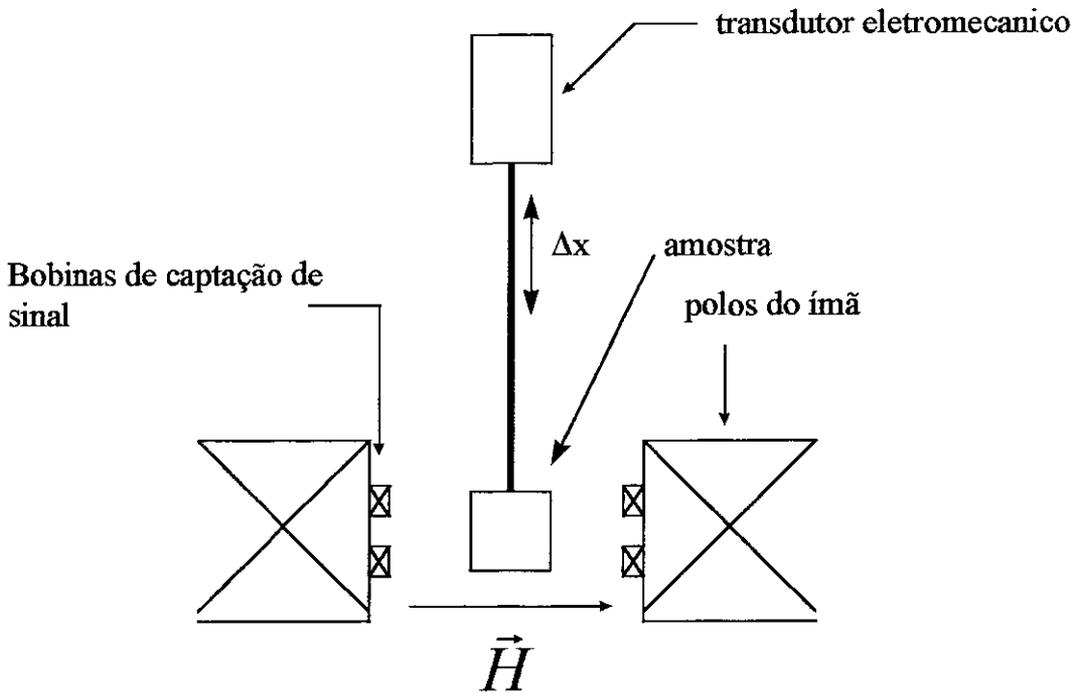


Figura 3.8.1 Diagrama simplificado do sistema de medida de magnetização pelo método de amostra vibrante.

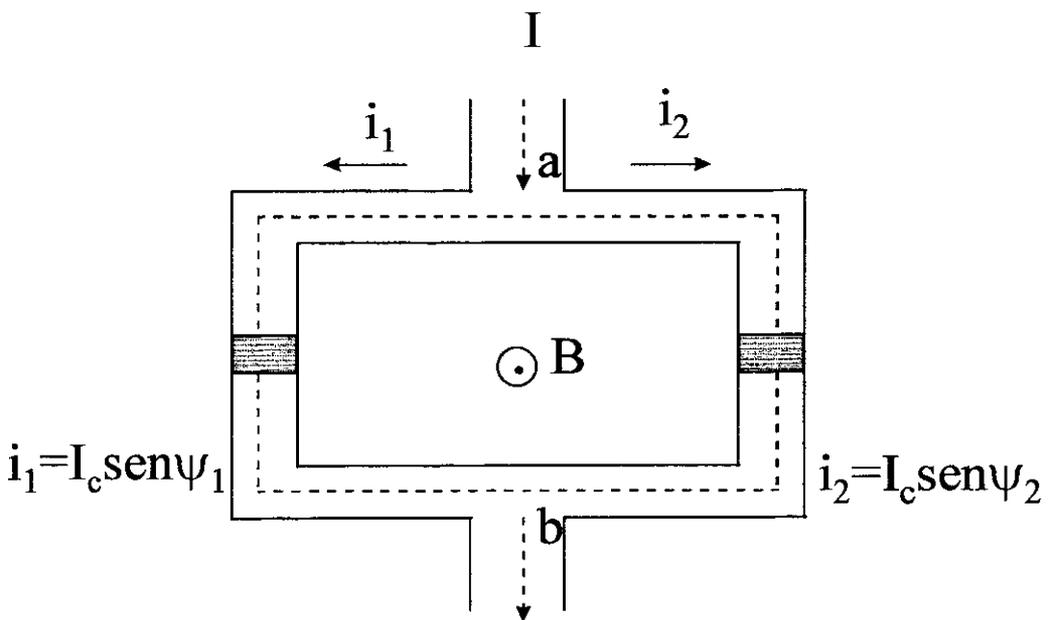


Figura 3.8.2 Esquema do funcionamento do SQUID para medida de campos magnéticos. As duas junções Josephson, são conectadas em paralelo, e uma corrente I circula através delas. O fluxo que é proporcional ao campo magnético B é medido pela variação na corrente que circula através da junção.

3.8.2 Magnetômetro baseado em interferência quântica (SQUID)

Parte das medidas de magnetização, correspondentes aos compostos de DyNiBC (D53) e GdNiBC (D30), foram realizadas na França utilizando um “Superconductor Quantum Interference Device” *SQUID* da *Metronique Instruments*. O funcionamento deste magnetômetro, é baseado nas propriedades físicas de uma junção Josephson. O comportamento eletrodinâmico destas junções é explicado pelo modelo de Landau, para maiores detalhes consultar referência [103]. A junção Josephson consiste de duas camadas de materiais supercondutores separadas por uma de isolante elétrico, que atua como barreira para o fluxo de elétrons. Se a espessura da camada isolante não é muito grossa, então é possível “sobrepor” as funções de onda dos pares de Cooper entre as duas camadas supercondutoras, dando a possibilidade de tunelamento dos elétrons através da barreira isolante. A máxima corrente (I_c) a circular através da junção é igual a corrente crítica, que depende do tamanho da junção, do material supercondutor e da temperatura. De maneira simplificada um *SQUID* consiste de duas junções Josephson conectadas em paralelo, formando um anel supercondutor vide fig. 3.8.2. Aplicando corrente I ao *SQUID*, esta é dividida em duas correntes i_1 e i_2 , que passam através de cada uma das duas junções. Cada corrente possui uma fase diferente, e ao aplicar campo magnético ao anel, o fluxo magnético dentro deste é alterado. Especificamente, o campo aplicado modifica a diferença de fase entre as correntes nas duas junções. Na prática o que se mede é a voltagem do *SQUID* (V_{ab}) entre os terminais das duas junções Josephson que depende do campo magnético externo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE YNiBC, LaNiBC e ScNiBC E

CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE RNiBC

4.1 Introdução

Uma boa parte do tempo utilizado na realização desta tese foi investido no melhoramento da qualidade das amostras produzidas. As amostras preparadas foram submetidas a um controle de qualidade para minimizar a dependência das propriedades físicas aos métodos preparação das mesmas. Por isso fizemos várias tentativas de preparação das amostras até otimizar a qualidade das amostras produzidas, e esta qualidade foi testada por medidas de difração de raios X à temperatura ambiente, e/ou susceptibilidade magnética em função da temperatura. Os espectros de raios X obtidos nas amostras são comparados ao do composto isoestructural LuNiBC que foi relatado na literatura [17] (vide fig. 4.1.1) e, também, usam-se os parâmetros de rede do composto de Lu como parâmetros iniciais para o programa *Celref* (vide cap. 3, seção 3.2) para obter aqueles dos compostos estudados. As impurezas são detectadas pelos picos do espectro de difração de raios X que não pertencem a fase principal (1111). A análise dos resultados da caracterização destes compostos, baseada na informação obtida das medidas de difração de raios X e das medidas de susceptibilidade magnética, foi realizada em conjunto. Os dados das medidas de difração de raios X estão normalizados, como também os de resistividade elétrica. As medidas de susceptibilidade magnética AC estão em unidades arbitrárias, devido a problemas de oxidação do “calibrante” em algumas das medidas realizadas.

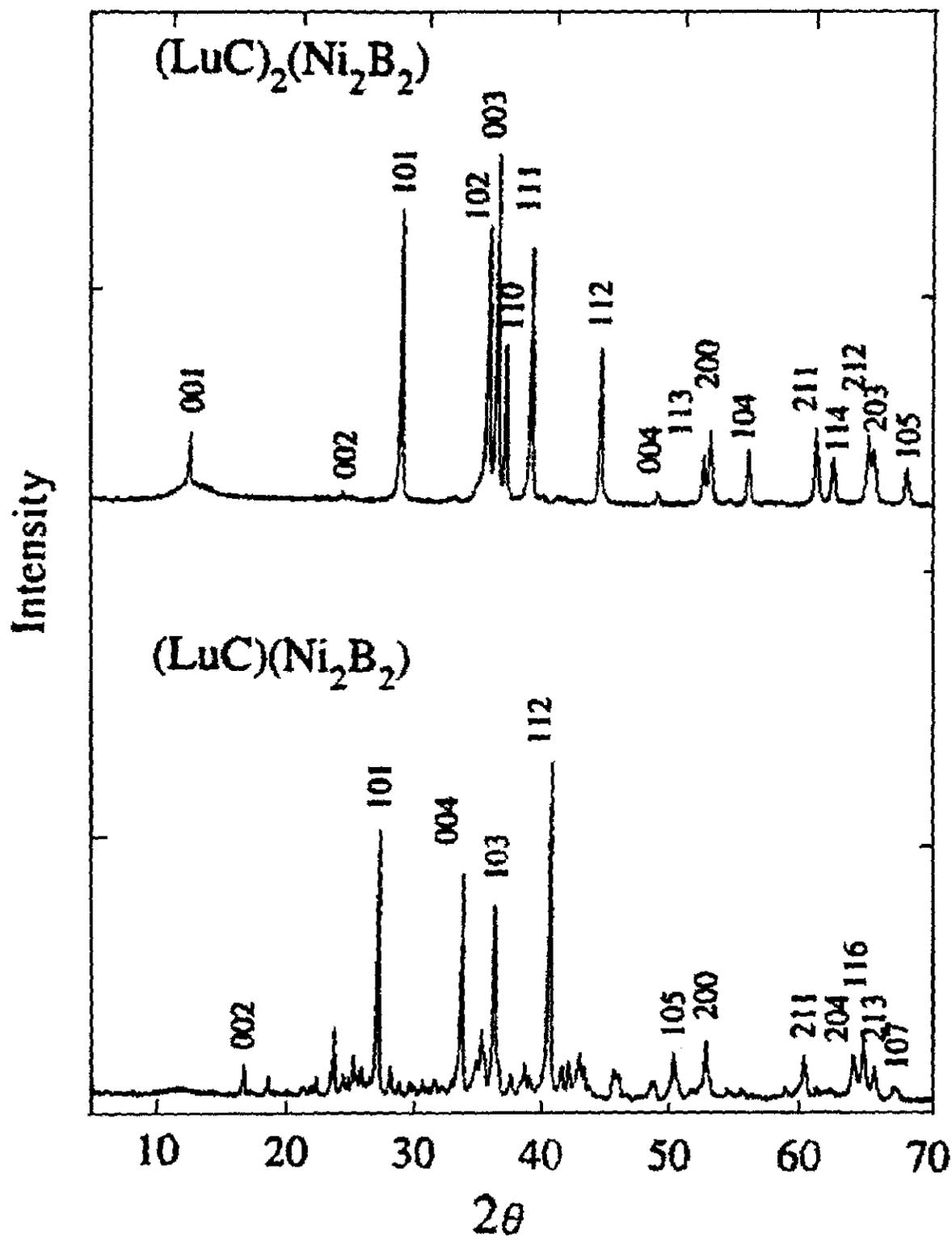


Figura 4.1.1 Espectro de difração de raios X dos compostos LuNiBC e $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, com os índices de Miller correspondentes (ref. 17).

4.2 Caracterização dos compostos *YNiBC*, *LaNiBC* e *ScNiBC*

As amostras de *LaNiBC*, *ScNiBC* e *YNiBC* foram caracterizadas por difração de raios X, à temperatura ambiente, e por medidas de resistividade elétrica entre $1,8\text{K} < T < 300\text{K}$. Os resultados das medidas de resistividade em nossos compostos são apresentadas na forma $R(T)/R(300\text{K})$, uma vez que para uma determinação de ρ de acordo a eq. 3.4.2, é necessário que a amostra tenha uma forma bem regular, no caso da configuração normal dos contatos usados em nossas medições. Assim, qualquer irregularidade na forma ou na superfície da amostra, rachaduras e inomogeneidade da corrente, impedem a determinação precisa de ρ . As medidas de resistividade foram realizadas usando o sistema DC como descrito no Capítulo 3, com variação de temperatura de 1,8K até 300K, usando uma corrente excitadora de 20 mA.

Na amostra de *LaNiBC* não fizemos caracterização por medida de difração de raios X imediatamente após o tratamento térmico, uma vez que no momento da sua preparação não tínhamos difratômetro de raios X disponível. Fizemos somente a medida de resistividade DC, antes da amostra se oxidar. Poucos dias depois a amostra ficou em forma de pó e foi feita uma medida de difração de raios X onde se evidenciou má qualidade da amostra com muitas fases de impurezas, incluindo a fase 1221 (vide fig. 4.2.1).

Preparamos também o composto *ScNiBC*, que não é magnético. Este composto foi caracterizado por medida de difração de raios X apresentando vários picos não pertencentes a fase 1111, alguns deles identificados como sendo da fase 1221 (vide fig. 4.2.2). As medidas de resistividade nestes dois compostos, *LaNiBC* e *ScNiBC*, mostram resultados diferentes para temperatura baixa (vide fig. 4.2.3). Abaixo de 100K a resistividade nos dois compostos diminui, no entanto, no composto de Sc existe uma redução muito rápida da resistividade em

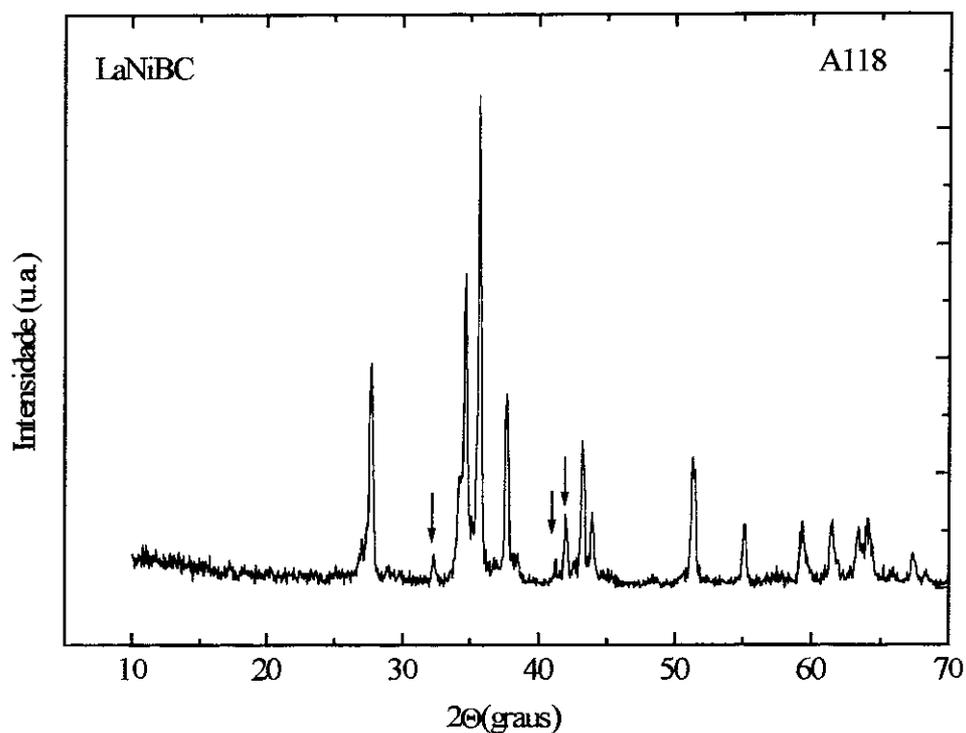


Figura 4.2.1 Espectro de raios X da amostra LaNiBC, vários dias após sua preparação. As setas indicam os picos correspondentes as impurezas, entre elas uma pertencente a fase 1221.

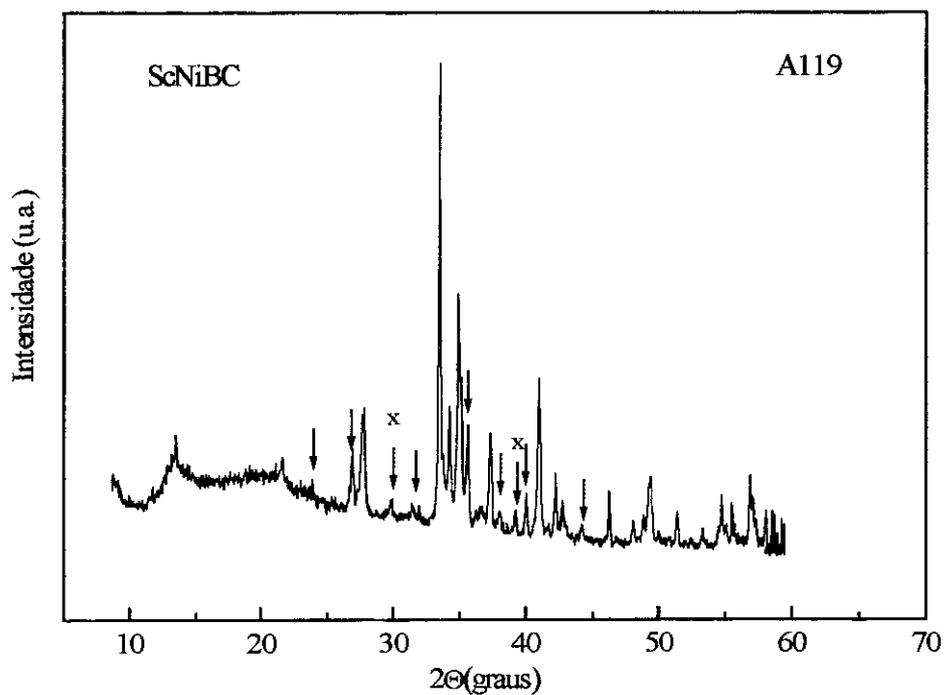


Figura 4.2.2 Espectro de raios X da amostra ScNiBC. As setas indicam os picos correspondentes as impurezas, como os indicados por (x) pertencentes a fase 1221.

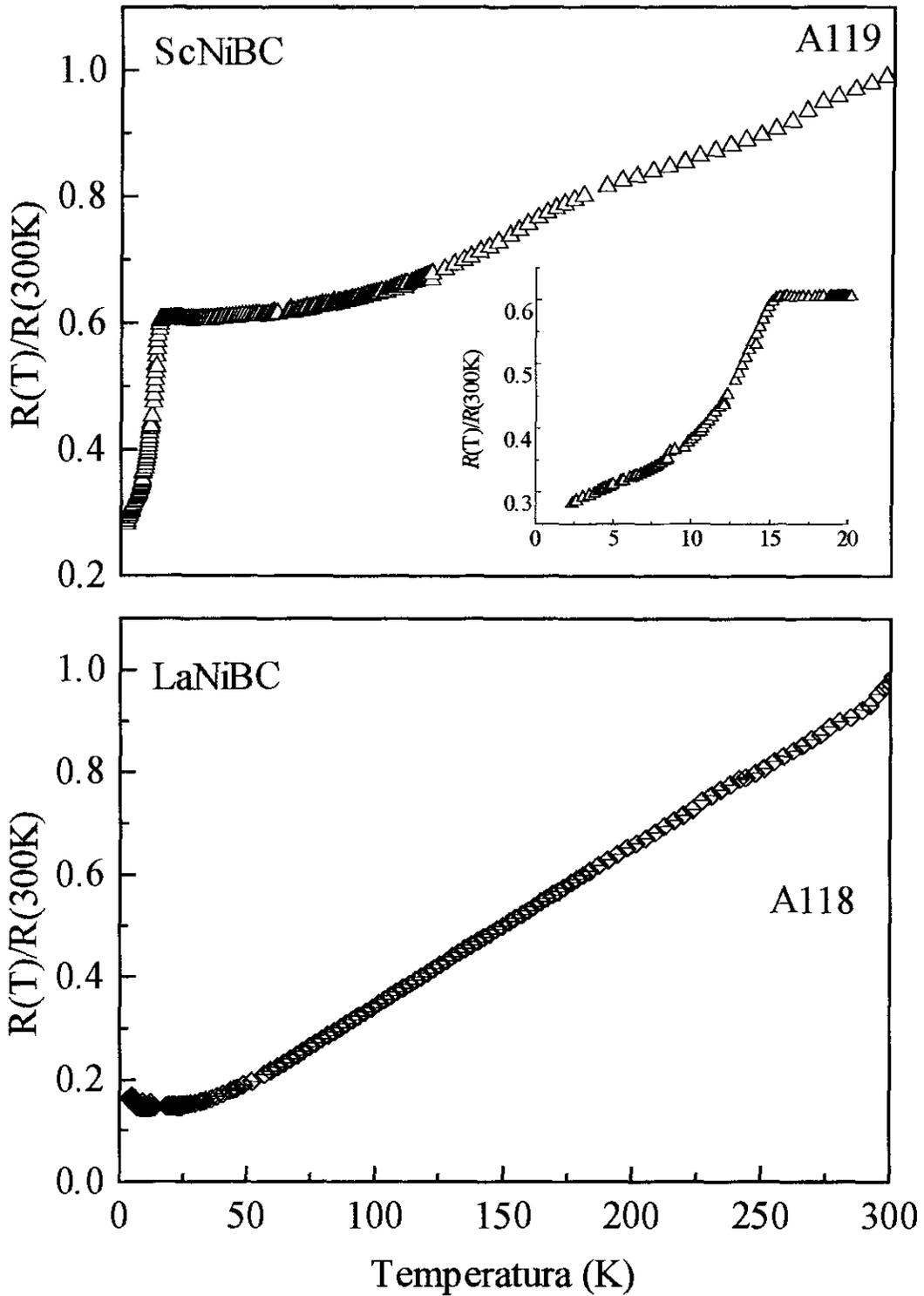


Figura 4.2.3 Resistividade normalizada, a $T = 300K$, em função da temperatura para as amostras de LaNiBC e o ScNiBC.

$T = 15\text{K}$, o que indica a presença de uma fase supercondutora, possivelmente $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$, que apresenta supercondutividade nesta temperatura [104]. No composto de La, a resistividade decresce linearmente com temperatura até 50K e para $T < 50\text{K}$ a resistividade apresenta muito espalhamento atribuído aumento da resistência de contato na amostra.

Para altas temperaturas, acima de 100K , as resistividades nos compostos de Lu e Sc apresentam um comportamento linear com temperatura, como o esperado para metais.

Nos compostos de ScNiBC e $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [104], a estabilidade química é prejudicada pelo tamanho do raio iônico do escândio ($0,73 \text{ \AA}$), que é menor do que dos outros elementos de terra rara e também do ítrio. O menor raio iônico do elemento dos lantanídeos, o do lutécio, é $0,85 \text{ \AA}$, do ítrio é $0,89 \text{ \AA}$. Isto gera uma grande instabilidade na estrutura cristalina destes compostos o que reflete nas propriedades supercondutoras, do composto $\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$, que ao ser submetido a um tratamento térmico a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ perde as suas propriedades supercondutoras [103].

As amostras preparadas de YNiBC foram indexadas como A86, A105 e D40. Os resultados da caracterização de cada uma, por medida de difração de raios X, são apresentados na fig. 4.2.4. Existem alguns picos que aparecem no espectro do composto LuNiBC (os picos identificados pelos índices $\langle 0 \ 0 \ 2 \rangle$, $\langle 1 \ 1 \ 0 \rangle$, $\langle 0 \ 0 \ 4 \rangle$, e $\langle 1 \ 1 \ 3 \rangle$) e não aparecem nos espectros das amostras de YNiBC (A86, A105, D40). Isto é devido à diferença no tamanho dos raios iônicos entre o Lu e Y que induz mudanças na distância d entre os planos cristalográficos. As impurezas no composto YNiBC , são definidas pelos picos não pertencentes à fase principal, e eles têm uma amplitude menor que 10% do pico de maior amplitude do espectro. A fig. 4.2.4 apresenta o espectro dos três compostos de YNiBC preparados: o A86, A105 e D40. A amostra A86 apresenta vários picos não pertencentes a fase 1111, como o $\langle 112 \rangle$ da fase 1221 e outros dois pertencentes à fase 1441 [104] identificados em nossa análise. Na amostra A105

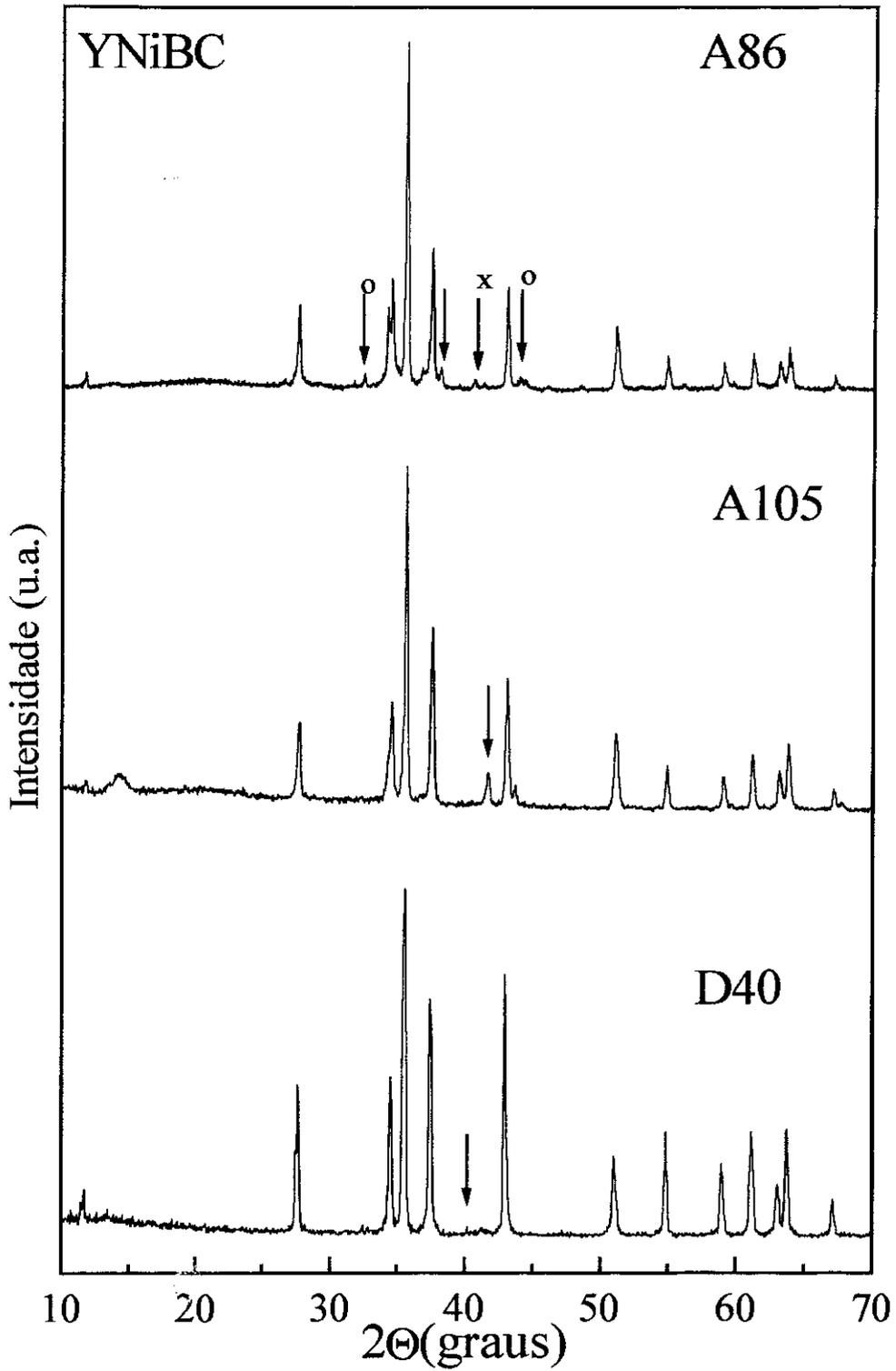


Figura 4.2.4 Espectros de difração de raios X em amostras de YNiBC. As setas indicam os picos diferentes a os da fase 1111, como os indicados pertencentes as fases 1221 (x) e 1441 (o).

o espectro de difração de raios X mostra um pico correspondente a uma fase espúria. A amostra D40, foi preparada para fazer medidas de μSR^+ , e tendo em vista que o Y não tem momento, não fizemos medida de susceptibilidade magnética nem resistividade elétrica. O resultado da caracterização por difração de raios X mostra que este composto é de boa qualidade, apresentando todos os picos pertencentes a fase 1111 e só um pequeno pico correspondente a uma impureza (vide a flecha na figura 4.2.4). Os espectros de raios X foram ajustados utilizando o *Celref* e obtivemos os parâmetros de rede para os três compostos. A tabela 4.2.1 apresenta os parâmetros de rede para as amostras de YNiBC.

amostra	A86	A105	D40
a (Å)	3,5751	3.5709	3.5755
c (Å)	7,5713	7,5689	7.5676

Tabela 4.2.1 Parâmetros de rede nos compostos de YNiBC.

As impurezas detectadas no espectro de difração de raios X da amostra A86, mudam as propriedades físicas da amostra, por exemplo, na caracterização por medida de susceptibilidade magnética desta amostra, aparece um comportamento diamagnético abaixo de $T = 12\text{K}$. A aparição deste comportamento na susceptibilidade, de amplitude muito pequena que está amplificado na fig. 4.2.5, pode estar associado com as impurezas de fases 1221 e 1441 que são supercondutoras, com $T_C = 15,6\text{K}$ e $15,9\text{K}$, respectivamente [105].

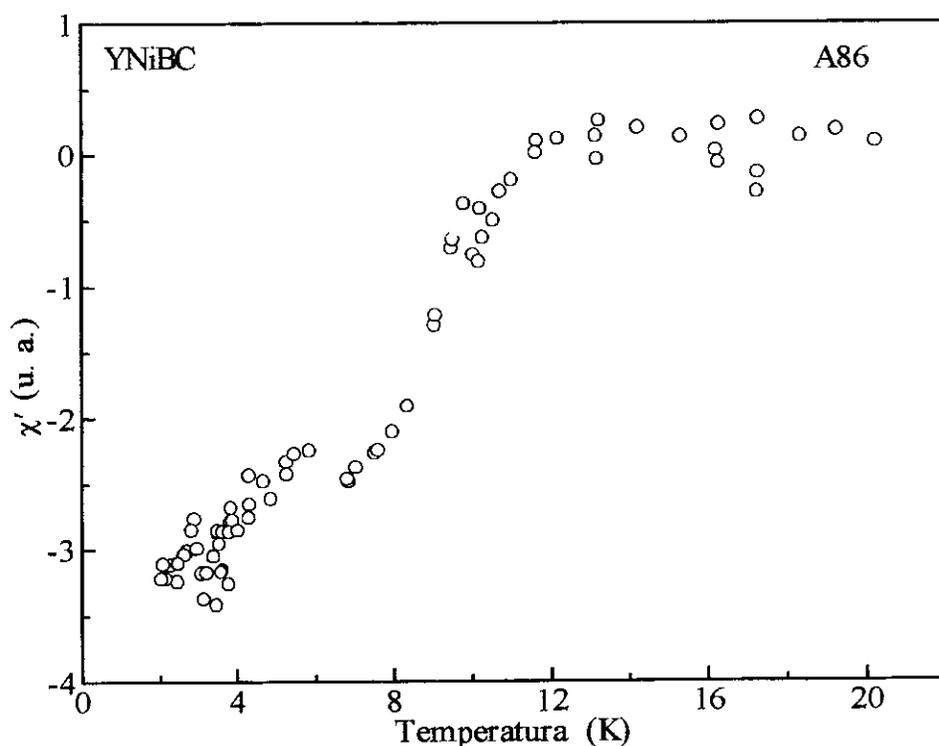


Figura 4.2.5 Susceptibilidade magnética em função da temperatura na amostra A86, onde pode ser visto um comportamento diamagnético para $T \sim 13\text{K}$.

Medidas de resistividade em função da temperatura ($R(T)$) foram realizadas nas amostras A86 e A105. Os resultados são apresentados, na forma normalizada $R(T)/R(300\text{K})$, na fig. 4.2.6 onde pode ser visto comportamento linear de $R(T)$ nas duas amostras para temperatura $T > 100\text{K}$. O comportamento dessas amostras para temperaturas abaixo de 100K é diferente: na amostra A86 $R(T)$ diminui com temperatura, até $T = 13\text{K}$, caindo abruptamente a valores próximos a zero em torno de 12K . Esta queda indica a aparição de uma fase supercondutora, reforçando os resultados das caracterizações por difração de raios X e susceptibilidade magnética. Na amostra A105 a resistividade para $T < 100\text{K}$ decresce continuamente com a temperatura até atingir um valor finito na temperatura mais baixa medida, e não aparecem anomalias. Considerando que a qualidade da amostra A105 é melhor, de acordo com os resultados de difração de raios X, assumimos que este é o comportamento correspondente no composto YNiBC.

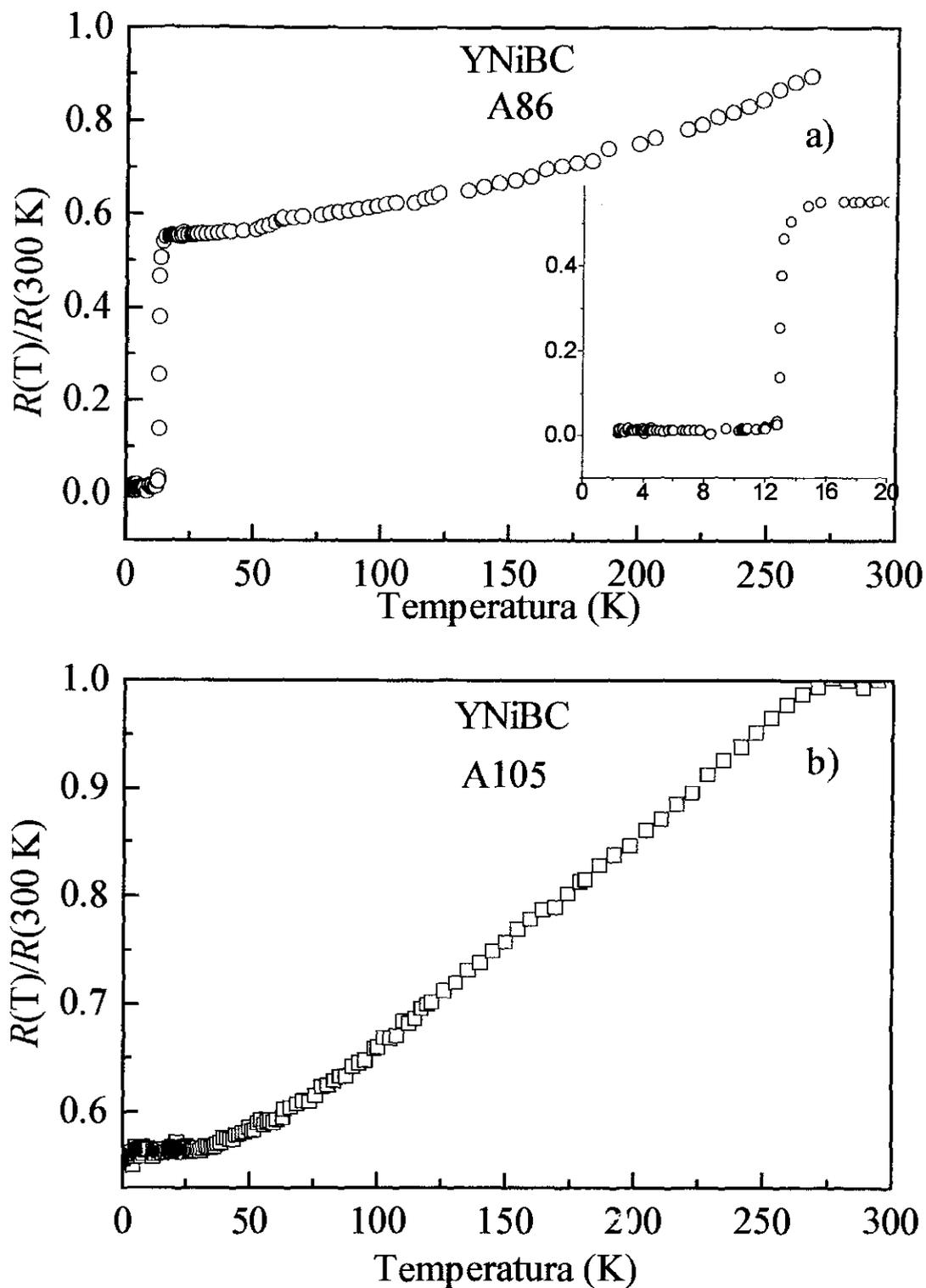


Figura 4.2.6 Medidas de $R(T)$ nas amostras a) A86, onde pode ser vista a diminuição da resistividade para $T = 13\text{ K}$ e b) em A105 não há anomalias no comportamento de ρ , abaixo de 20 K.

4.3 Caracterização das amostras de $RNiBC$ e $RNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$ ($R = Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd$ e Nd)

O grupo de amostras magnéticas, onde fizemos o estudo de suas propriedades físicas é formado pelos compostos de: $ErNiBC$, $HoNiBC$, $DyNiBC$, $TbNiBC$, $GdNiBC$ e também os dopados com ^{57}Fe : $TmNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$, $ErNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$, $HoNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$, $DyNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$, $TbNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$, $GdNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$, $NdNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$, $PrNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$. Todas as amostras foram caracterizadas por medidas de difração de raios X e/ou susceptibilidade magnética.

Neste grupo de compostos incluímos aqueles com Tm e Nd e Pr, apesar de não termos conseguido preparar estas amostras com fase majoritariamente 1111. Mas espera-se que algumas propriedades físicas destes compostos, como aquelas atribuídas ao íon R^{+3} ($R = Tm, Nd, Pr$), não sejam sensivelmente afetadas pelas impurezas.

O espectro de difração de raios X para a amostra de $TmNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$ (A122) é mostrado na fig. 4.3.1, onde pode ser observada a presença de vários picos correspondentes a fases não pertencentes a fase 1111. Por outro lado, na medida de susceptibilidade aparece um comportamento diamagnético abaixo de $T = 11K$. Nesta amostra (A122) foram realizadas medidas de resistividade elétrica e magnetização e a fig. 4.3.2 apresenta os resultados obtidos. A curva normalizada da resistividade ($R(T)/R(300K)$) mostra uma anomalia em $T = 11K$, na forma de uma redução rápida do valor da resistividade em $T \sim 11K$ até um valor próximo a zero ohms. Isto pode estar indicando o aparecimento de uma fase supercondutora, associada a fase 1221, já que o composto $TmNi_2B_2C$ tem um $T_C = 11K$ [12]. Para $T > 100K$, o comportamento de $R(T)$ é linear com a temperatura.

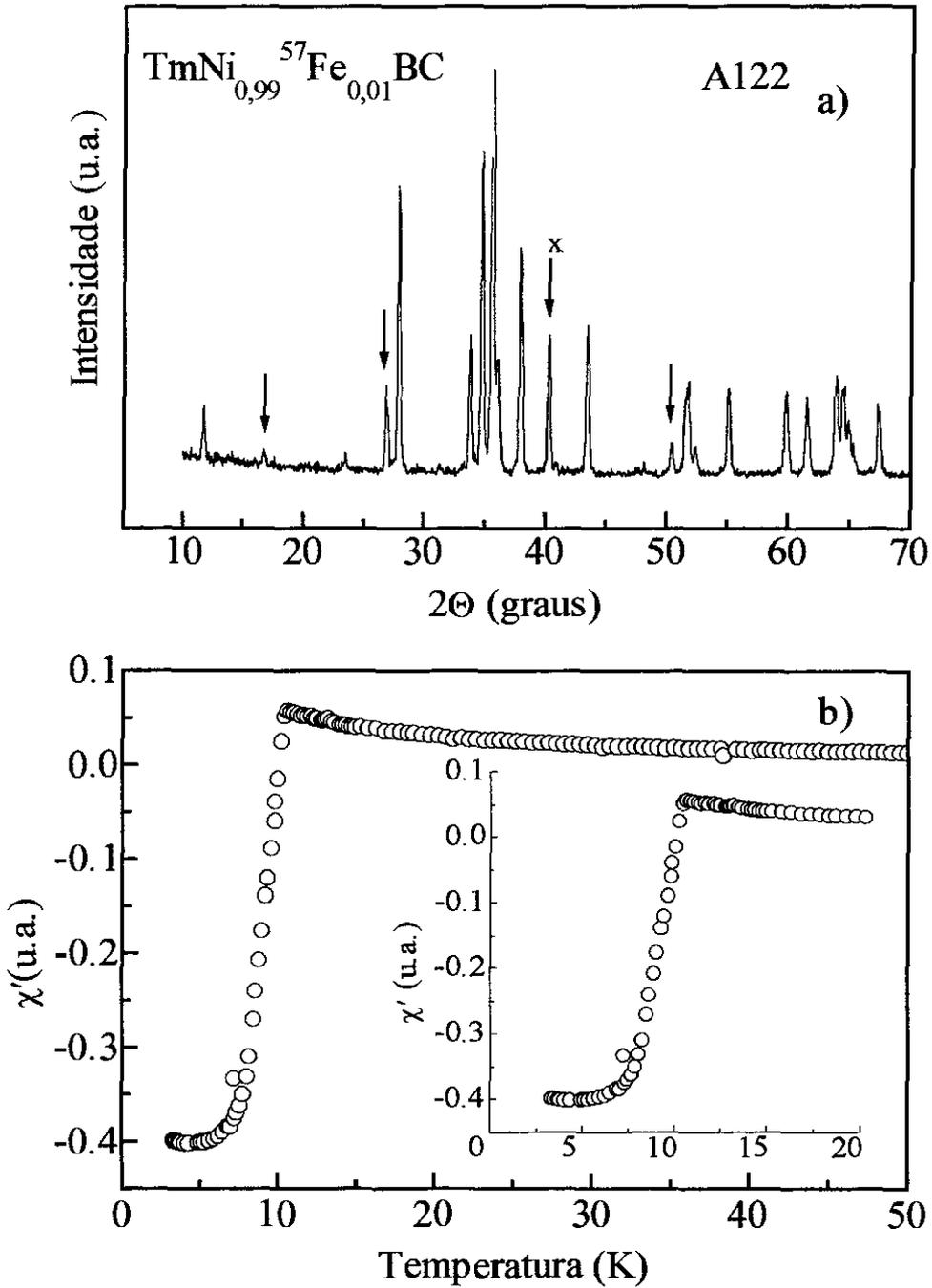


Figura 4.3.1 a) Espectro de difração de raios X na amostra TmNiBC (A122). As setas indicam os picos que correspondem a fases diferentes da principal (1111). O pico indicado pelo x pertence a fase 1221. b) medida de susceptibilidade magnética na mesma amostra, onde se mostra um comportamento diamagnético abaixo de 11K e para $T > 11K$ um comportamento paramagnético tipo Curie-Weiss.

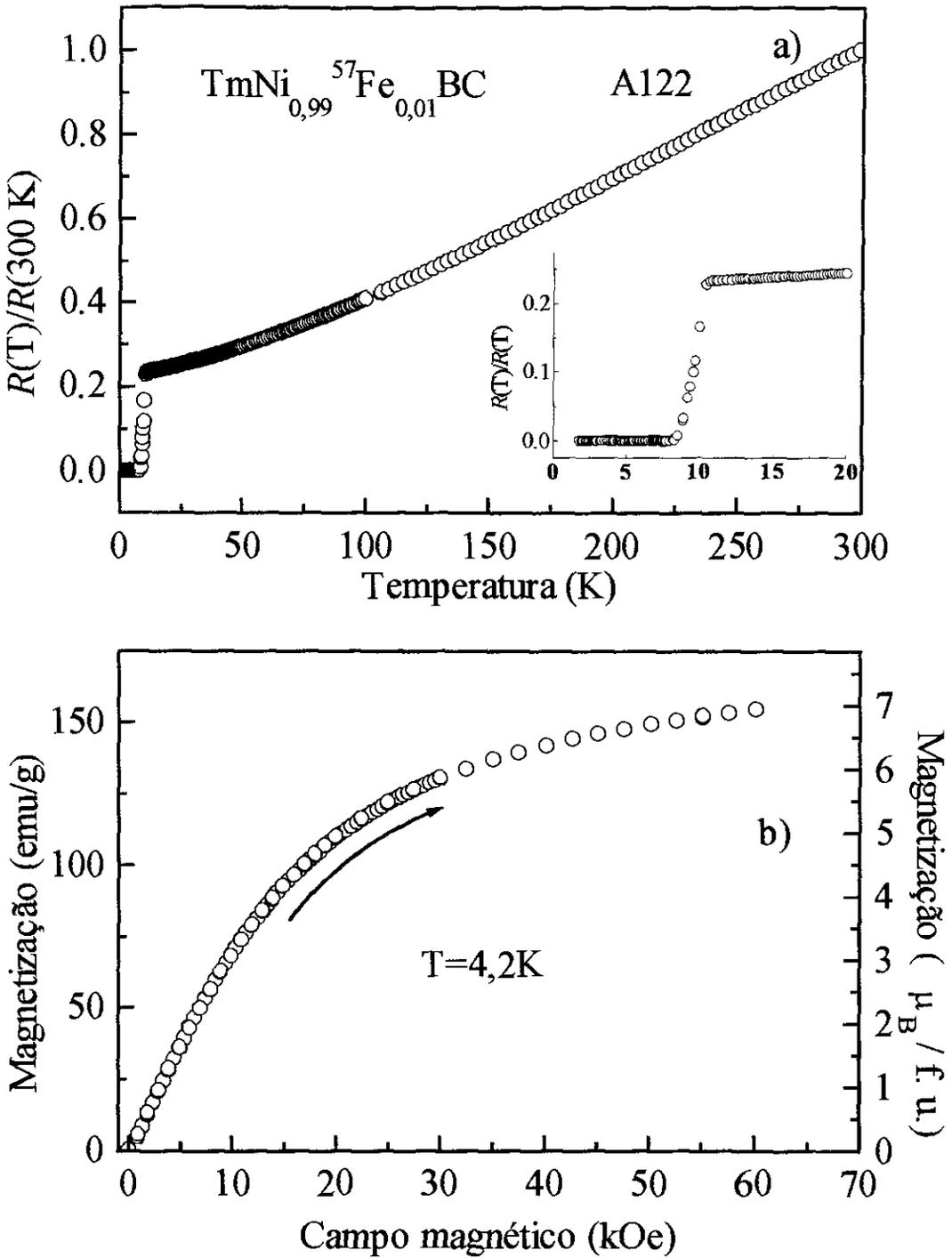


Figura 4.3.2 a) $R(T)$ na amostra A122, onde pode ser vista uma transição supercondutora em $T = 11\text{ K}$. b) Medida de Magnetização na mesma amostra, até um campo de 60 kOe. A magnetização não satura, com este campo e seu valor é $6.93\ \mu_B$.

Outra amostra preparada para o nosso trabalho foi $\text{PrNi}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$ (D32). Este composto oxida muito rápido, o que não possibilitou a medição da resistividade, já que em poucos dias virou pó, semelhante ao ocorrido com o composto de LaNiBC . O espectro de raios X é apresentado na fig. 4.3.3 (a) onde pode ser observada a presença de vários picos diferentes aos da fase 1111 e portanto associados a impurezas. A medida de susceptibilidade deste composto mostra um comportamento paramagnético do tipo Curie-Weiss para $T > 2\text{K}$, que é a temperatura mínima medida. Até essa temperatura não existe evidência de transição magnética, de acordo com a curva da susceptibilidade, mostrada na fig. 4.3.3 (b).

O composto $\text{NdNi}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$, também se oxida alguns dias após de sua preparação. O espectro de raios X apresenta vários picos que não podem ser indexados como sendo da fase 1111 (vide fig. 4.1.1), e portanto são atribuídos a impurezas. Na medida de susceptibilidade magnética existem duas transições em baixa temperatura: a primeira em $T = 4,7\text{K}$, que é próxima a temperatura de ordem do $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($4,78\text{K}$) [12] e outra em $T = 10,6\text{K}$. A mais intensa está em $T = 10,6\text{K}$. O resultado desta medida de susceptibilidade confirma o carácter multifásico que foi encontrado nas medidas de difração de raios X.

Os compostos mais estudados foram ErNiBC , HoNiBC , DyNiBC , TbNiBC e GdNiBC , e também os dopados com 1% de ^{57}Fe no sítio do níquel. Várias amostras foram preparadas, e finalmente cinco amostras, uma de cada um destes compostos, foram selecionadas para estudar as propriedades físicas da série RNiBC . As amostras foram selecionadas com base nos resultados das caracterizações estrutural e magnética.

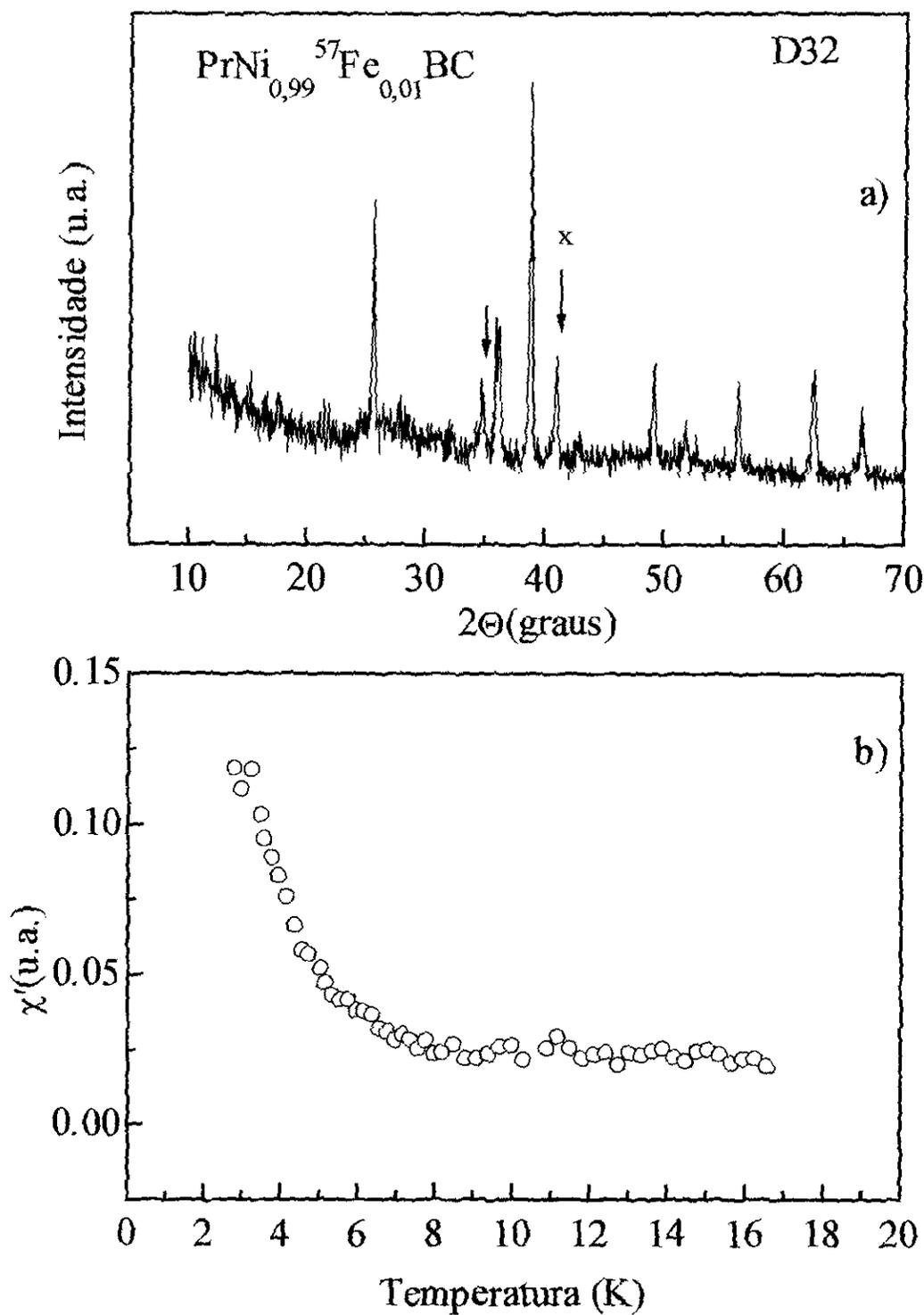


Figura 4.3.3 a) Espectro de difração de raios X na amostra de $\text{PrNi}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{BC}$, as setas indicam os picos correspondentes as impurezas, como o indicado por (x) correspondente a fase 1221 e b) Medida de susceptibilidade magnética na mesma amostra.

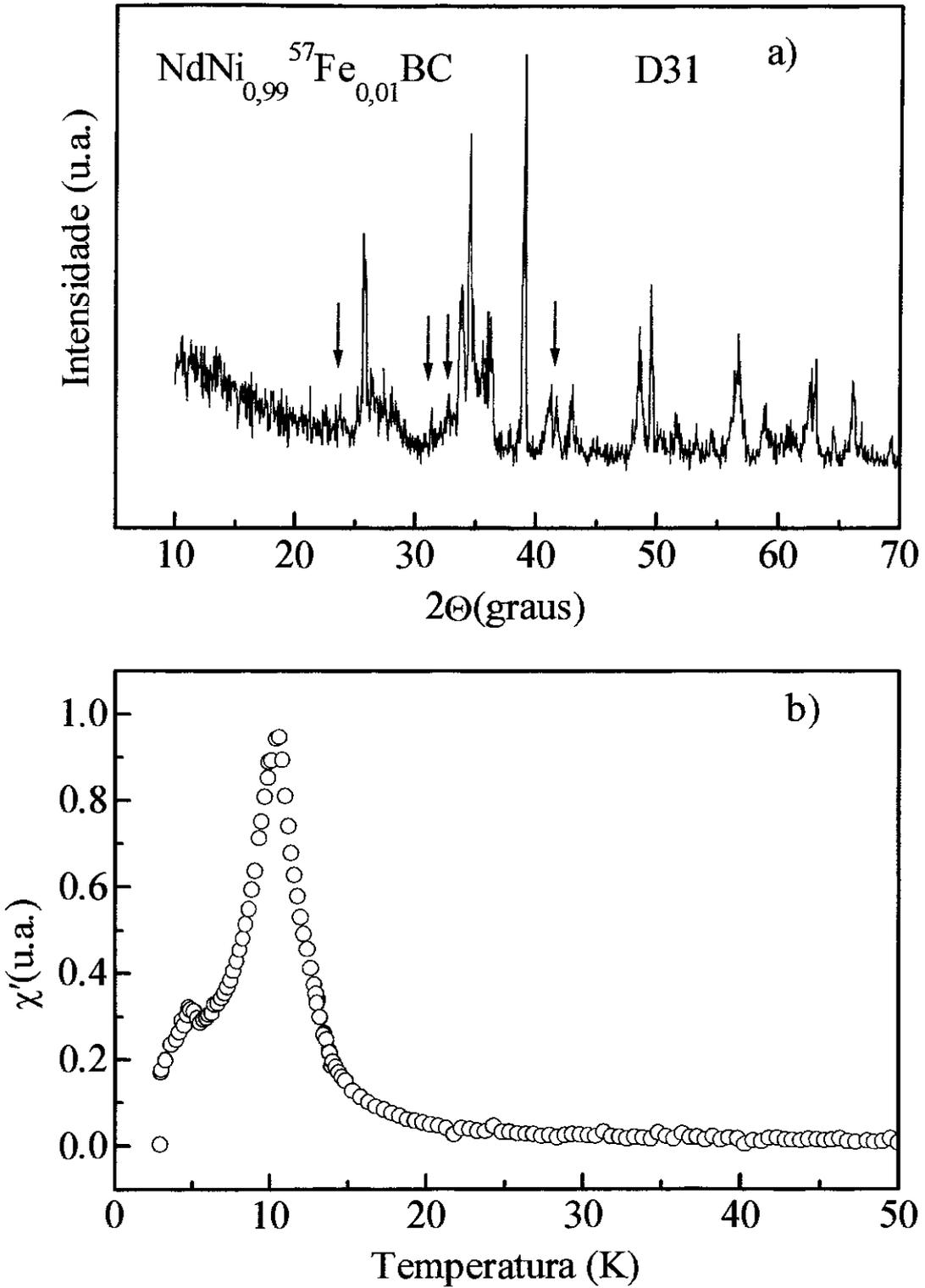


Figura 4.3.4 a) Espectro de difração de raios X da amostra NdNiBC (D31), as setas indicam os picos correspondentes a impurezas e b) susceptibilidade magnética da mesma amostra.

O processo seguido até conseguir preparar amostras de boa qualidade levou um tempo considerável, e portanto destacamos esse trabalho como uma parte importante desta tese. Como foi dito no início, foram preparadas amostras com e sem dopagem de ^{57}Fe com a finalidade de estudar suas propriedades físicas. Nós apresentamos a caracterização dos compostos sem dopagem de ^{57}Fe pelas técnicas de difração de raios X e/ou susceptibilidade magnética. Para as amostras dopadas com ^{57}Fe o procedimento de caracterização foi semelhante até conseguir uma boa qualidade nessas amostras.

Foram preparadas três amostras de ErNiBC e uma dopada com ^{57}Fe . Na fig. 4.3.5 apresentamos os espectros de difração de raios X das amostras de ErNiBC , pode-se observar que no espectro da amostra A103 existe um pico correspondente a uma impureza não determinada, nas outras duas amostras D35 e D43, existem impurezas que são detectadas apenas através de um pequeno pico no espectro (vide fig. 4.3.5).

A caracterização por medida de susceptibilidade magnética nas amostras de ErNiBC é mostrada na fig. 4.3.6. Pode ser visto um pico a temperatura de $T_C = 4,9\text{K}$ na susceptibilidade da amostra A103, $T_C = 4,6\text{K}$ para amostra D43 e $T_C = 4,3\text{K}$ para a amostra D35. Todas as amostras apresentam uma anomalia na curva da susceptibilidade em $T \sim 13\text{K}$. Para $T > T_c$ todas as curvas de susceptibilidade exibem comportamento paramagnético tipo Curie-Weiss.

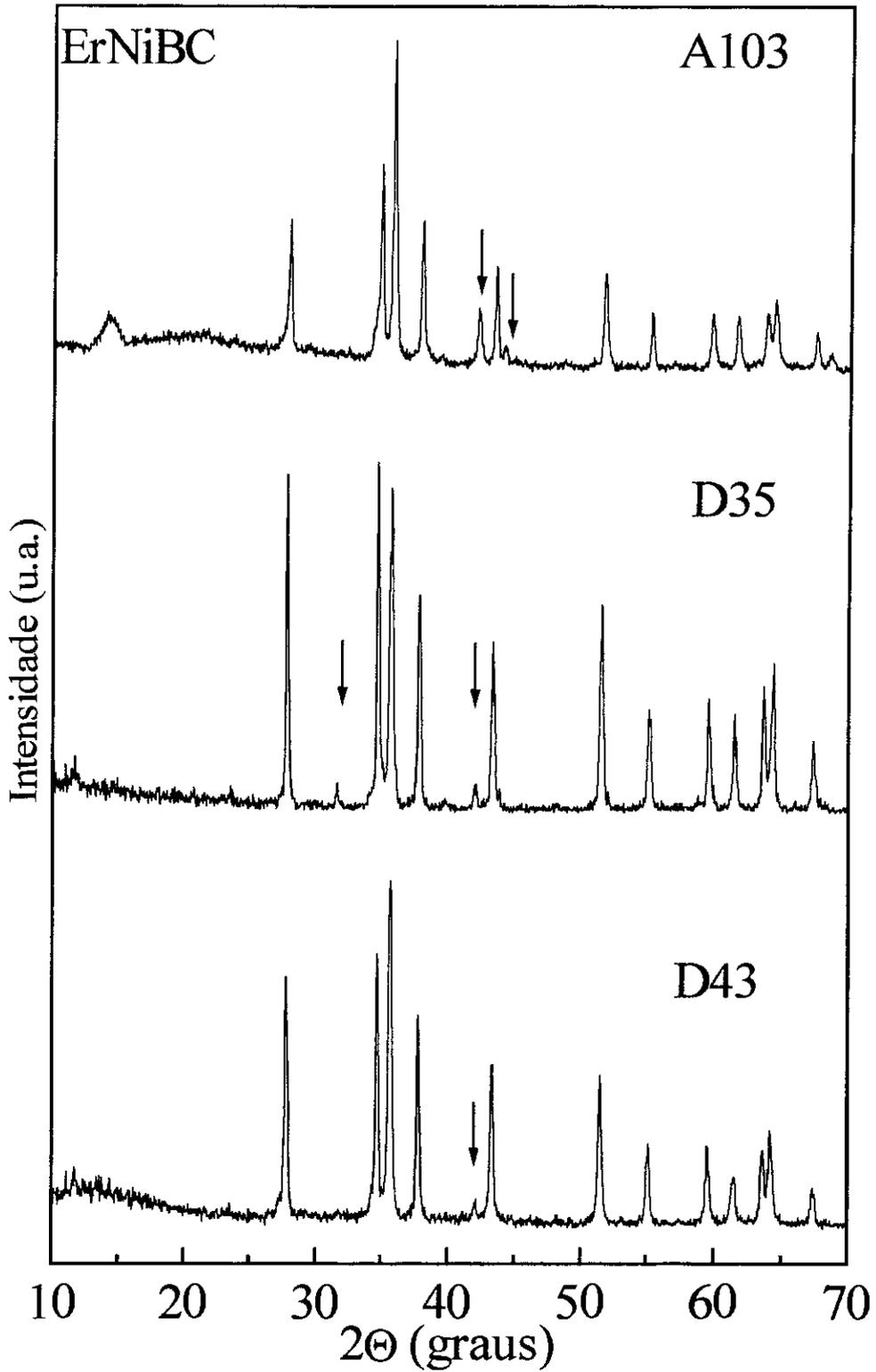


Figura 4.3.5 Espectro de difração de raios X nas amostras de ErNiBC, as setas indicam os picos correspondentes a impurezas.

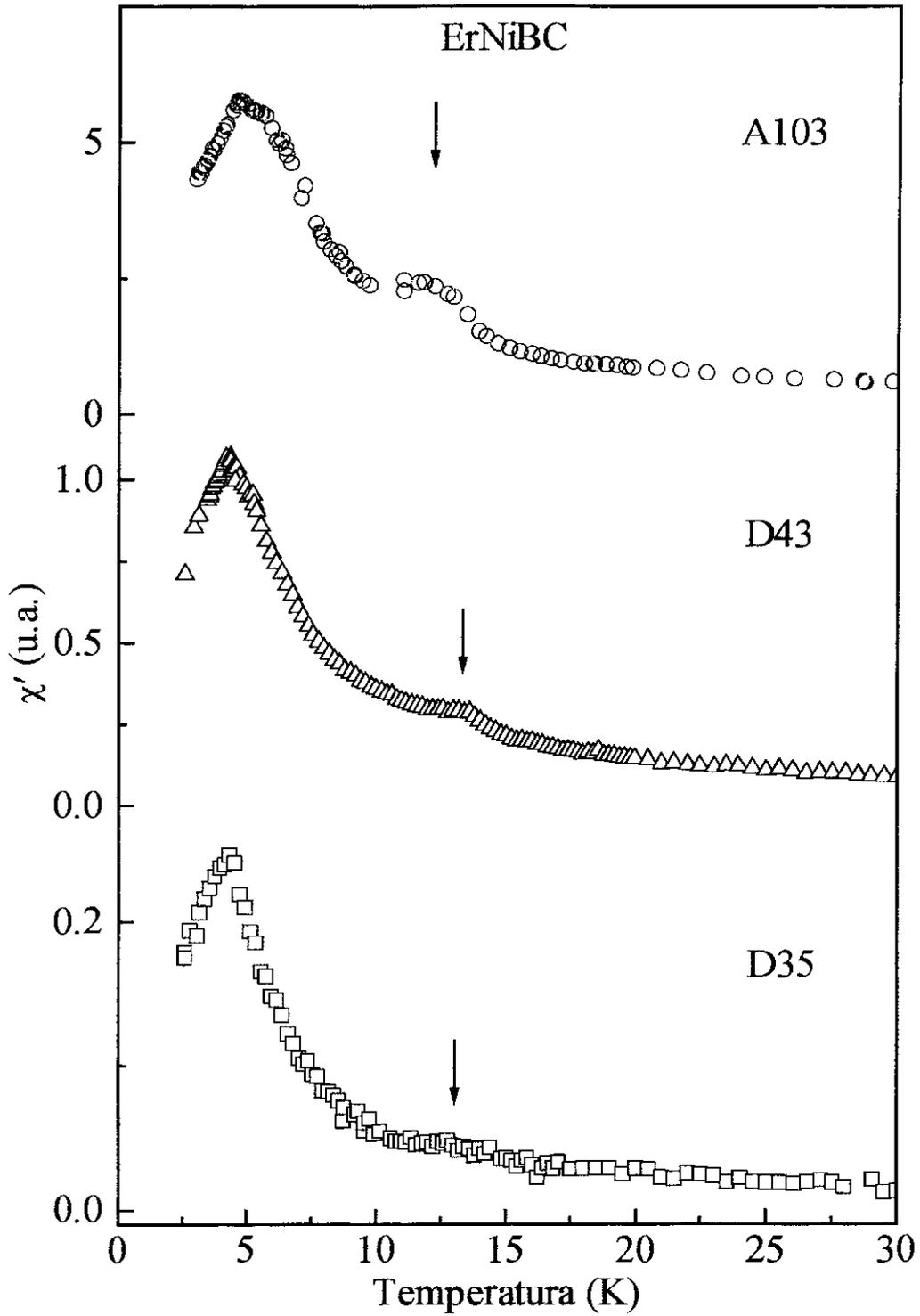


Figura 4.3.6 Susceptibilidade magnética nas amostras A103, D43 e D35 com composição ErNiBC.

Os espectros de difração de raios X das amostras de HoNiBC (D36 e D44) são mostrados na figura 4.3.7. Podem ser visto nestes espectros os picos característicos da fase principal 1111 e alguns outros espúrios que estão indicados com setas. Para testar a qualidade das amostras, foram realizadas medidas de difração de raios X antes e depois do tratamento térmico. A figura 4.3.8 mostra dois espectros de raios X da amostra D10; um foi obtido antes de realizar o tratamento térmico e o outro depois de realizar o tratamento térmico nessa amostra, como descrito no capítulo 3. Note que após o tratamento térmico o número de picos pertencentes a fase de impureza é reduzido, mostrando a eficácia deste tratamento.

Os resultados da medida de susceptibilidade magnética nos compostos HoNiBC são apresentados na figura 3.3.9. A curva da susceptibilidade das amostras D36 e D44 apresentam picos a $T_N = 10\text{K}$ e $9,6\text{K}$, respectivamente, indicando a transição magnética do composto [18]. Acima da temperatura de ordem as curvas da susceptibilidade de todas as amostras apresentam um comportamento tipo Curie-Weiss, como esperado.

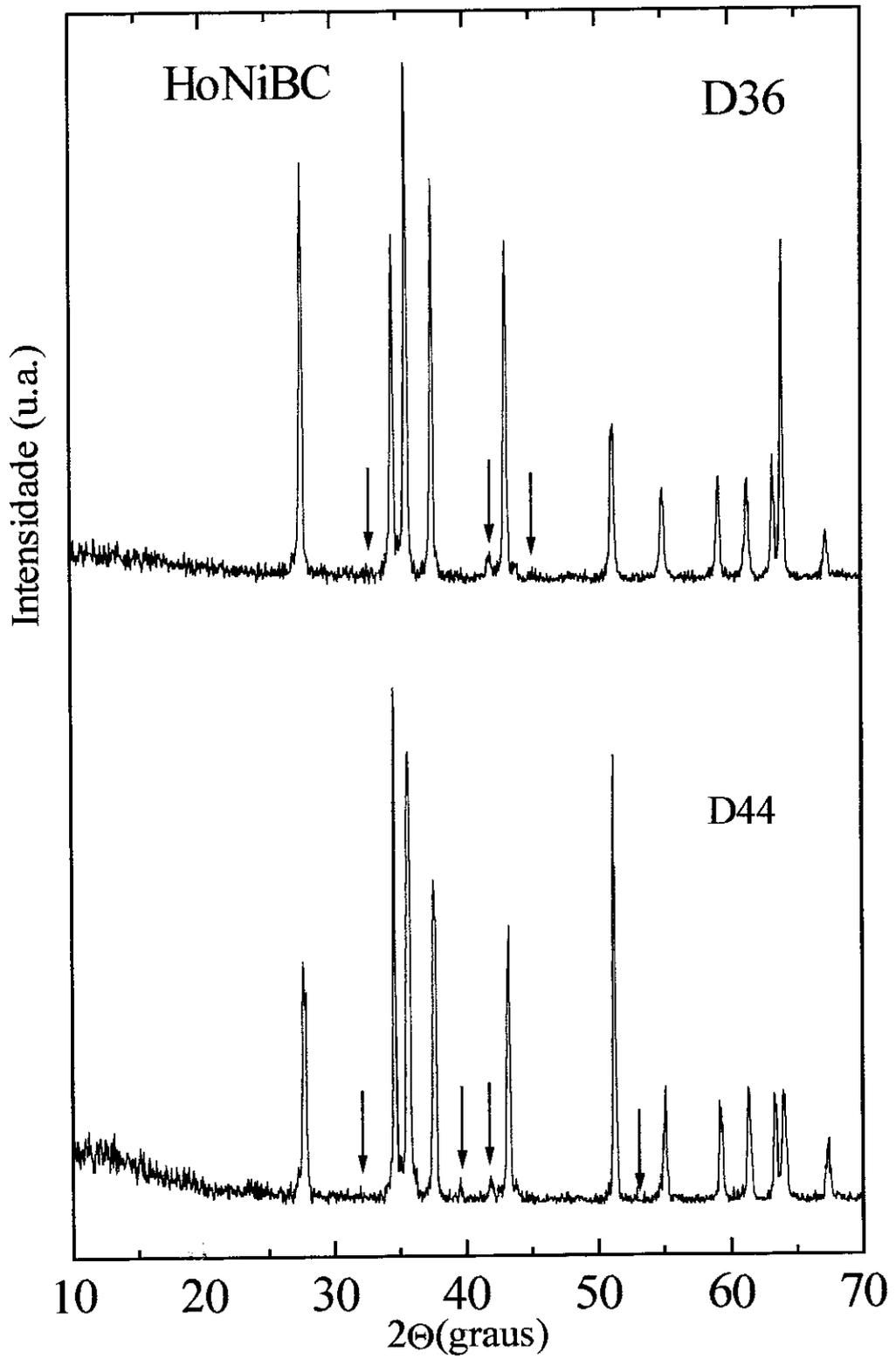


Figura 4.3.7 Espectro de difração de raios X das amostras de HoNiBC (D36 e D44).

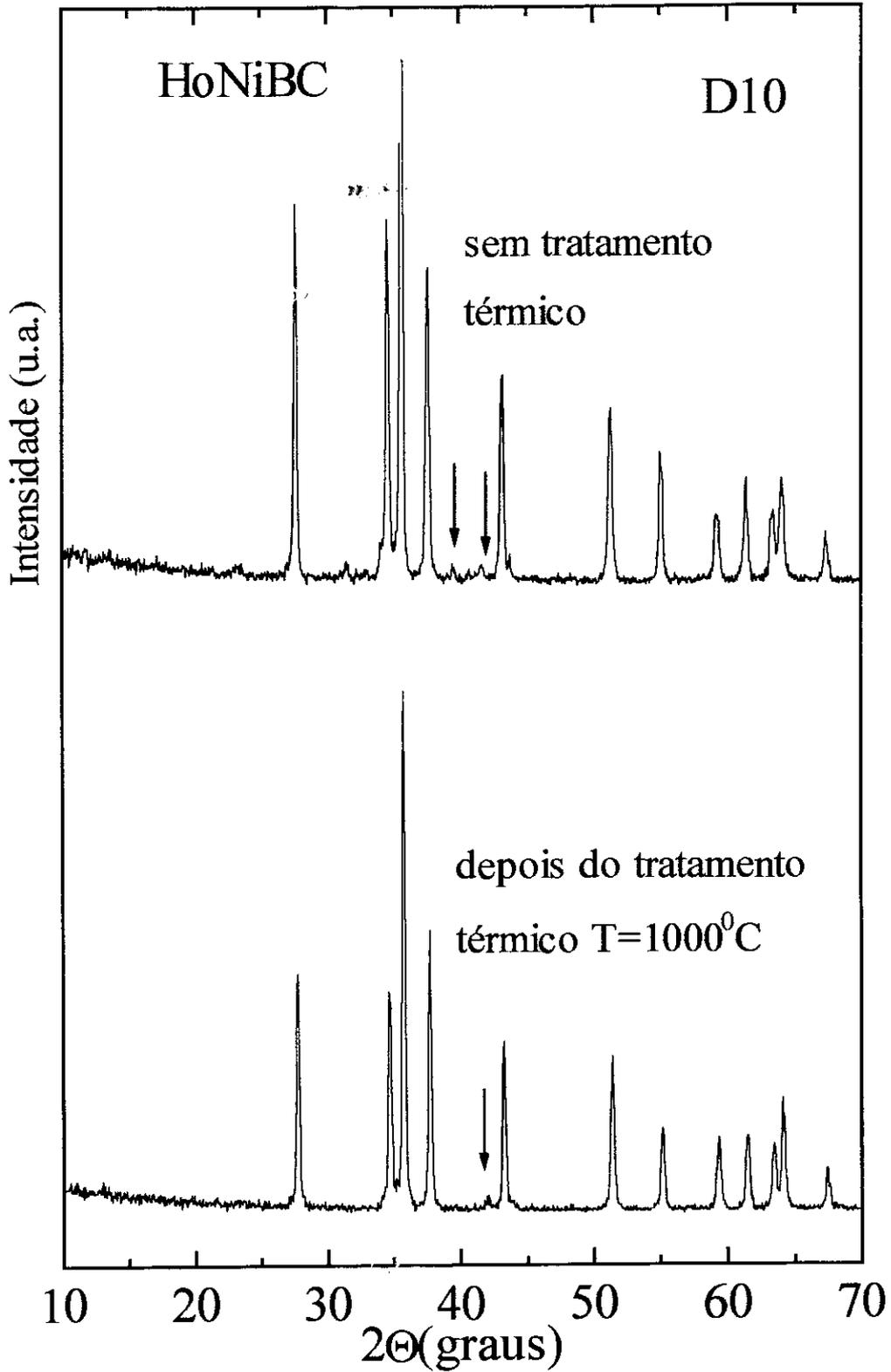


Figura 4.3.8 Espectro de difração de raios X da amostra A120, antes e depois do tratamento térmico.

Os resultados das medidas de difração de raios X nas amostras de DyNiBC são apresentados na figura 4.3.10. O espectro da amostra A104 mostra vários picos correspondentes a outras fases, e também ausência de alguns picos da fase 1111, indicando que esta amostra é de baixa qualidade. Esta foi a primeira amostra de DyNiBC que nós preparamos. Nas outras amostras A113, D37 e D55 o espectro de raios X mostra todos os picos correspondentes à fase 1111 com pequenos picos correspondentes a outras fases não identificadas, de acordo com a nossa análise do espectro. A amostra D55 foi preparada para realizar medidas de difração de neutrons e utilizou-se ^{11}B , para diminuir a absorção de neutrons pela amostra.

As medidas de susceptibilidade magnética (vide fig. 4.3.11) mostram um comportamento muito parecido para todas as amostras. A curva da susceptibilidade com temperatura apresenta um pico indicando que existe uma transição magnética a uma temperatura $T < 20\text{K}$. As temperaturas de transição nas amostras A113, D37 e D55 são 15,5K; 15,9K; 15,45K respectivamente. Na amostra A104 não foi realizada medida de susceptibilidade devida à sua pobre qualidade. Como acontece com as amostras de ErNiBC e HoNiBC, as amostras de DyNiBC apresentam um comportamento tipo Curie-Weiss, na curva da susceptibilidade acima da temperatura de transição, o que era esperado.

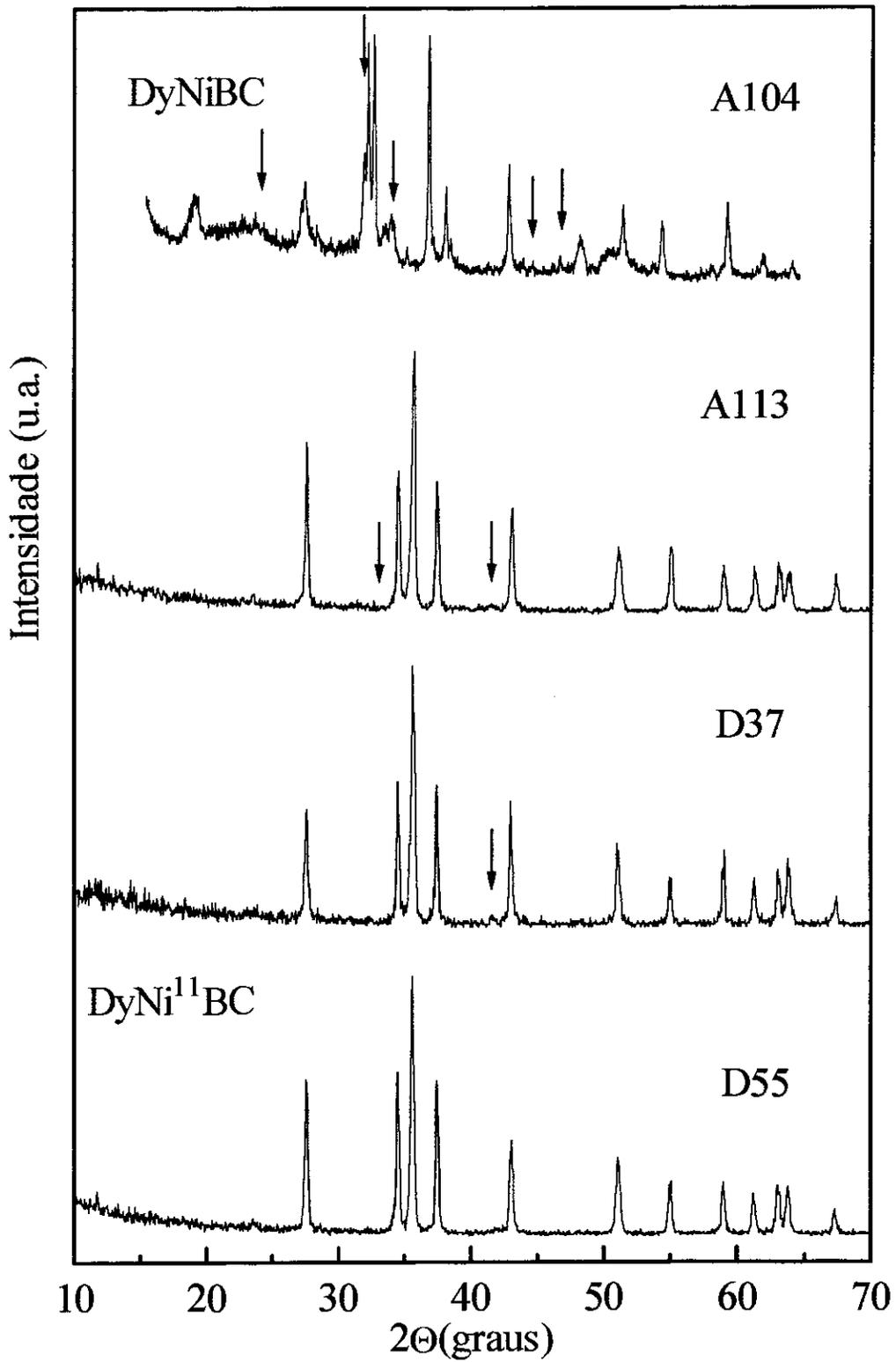


Figura 4.3.10 Espectro de difração de raios X das amostras de DyNiBC, as setas indicam os picos correspondentes a impurezas na fase principal.

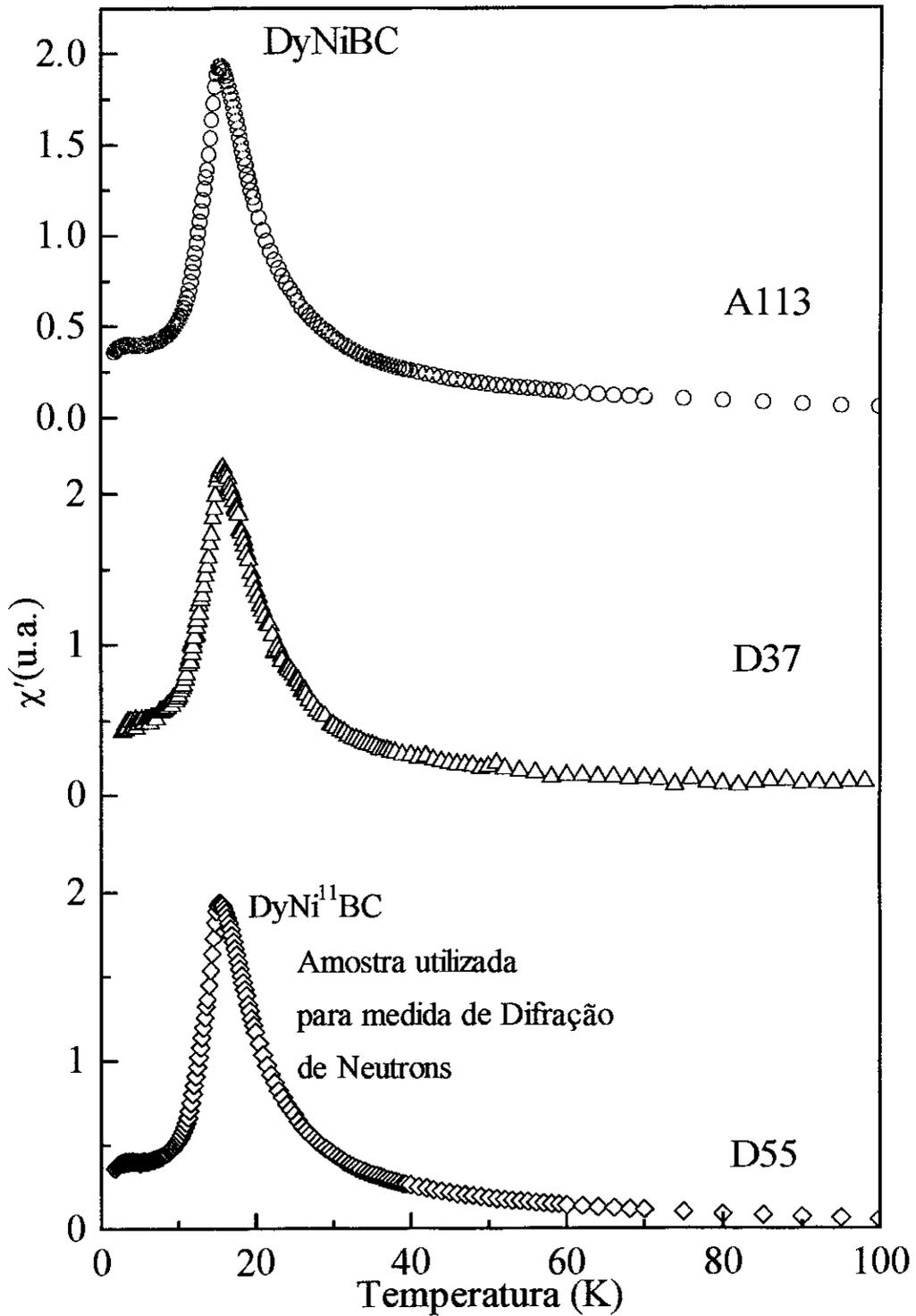


Figura 4.3.11 Susceptibilidade magnética nas amostras de DyNiBC, apresentando um pico correspondente a transição magnética e um comportamento tipo Curie-Weiss acima da temperatura de transição.

Amostras de TbNiBC também foram preparadas e caracterizadas. Dentro do subgrupo de amostras mais estudadas (RNiBC com R = Er, Ho, Dy, Tb e Gd), as amostras com Tb e Gd foram as que apresentaram maior dificuldade para atingir um grau de qualidade.

Os espectros das medidas de difração de raios X para as amostras de TbNiBC são apresentados na fig. 4.3.12. A amostra A98 apresenta vários picos diferentes aos da fase 1111 indicando que a qualidade desta amostra não é boa. As amostras A101, A110 e D38 apresentam um espectro de raios X, com todos os picos correspondentes a fase principal (1111), e alguns picos menores que correspondem a impurezas presentes neste composto. As amostras D45 e D56 apresentam um espectro de raios X mais "limpo", onde há uma menor quantidade de picos correspondentes a impurezas. A amostra D56 foi preparada com ^{11}B para fazer medida de difração de nêutrons.

Os resultados das medidas de susceptibilidade magnética realizadas nestas amostras são apresentadas nas figs. 4.3.13. Elas mostram um pico a $T < 20\text{K}$ e comportamento Curie-Weiss acima desta temperatura. Nas amostras A98, A101 a transição é muito alargada e com algumas anomalias, indicando a presença de várias fases magnéticas.

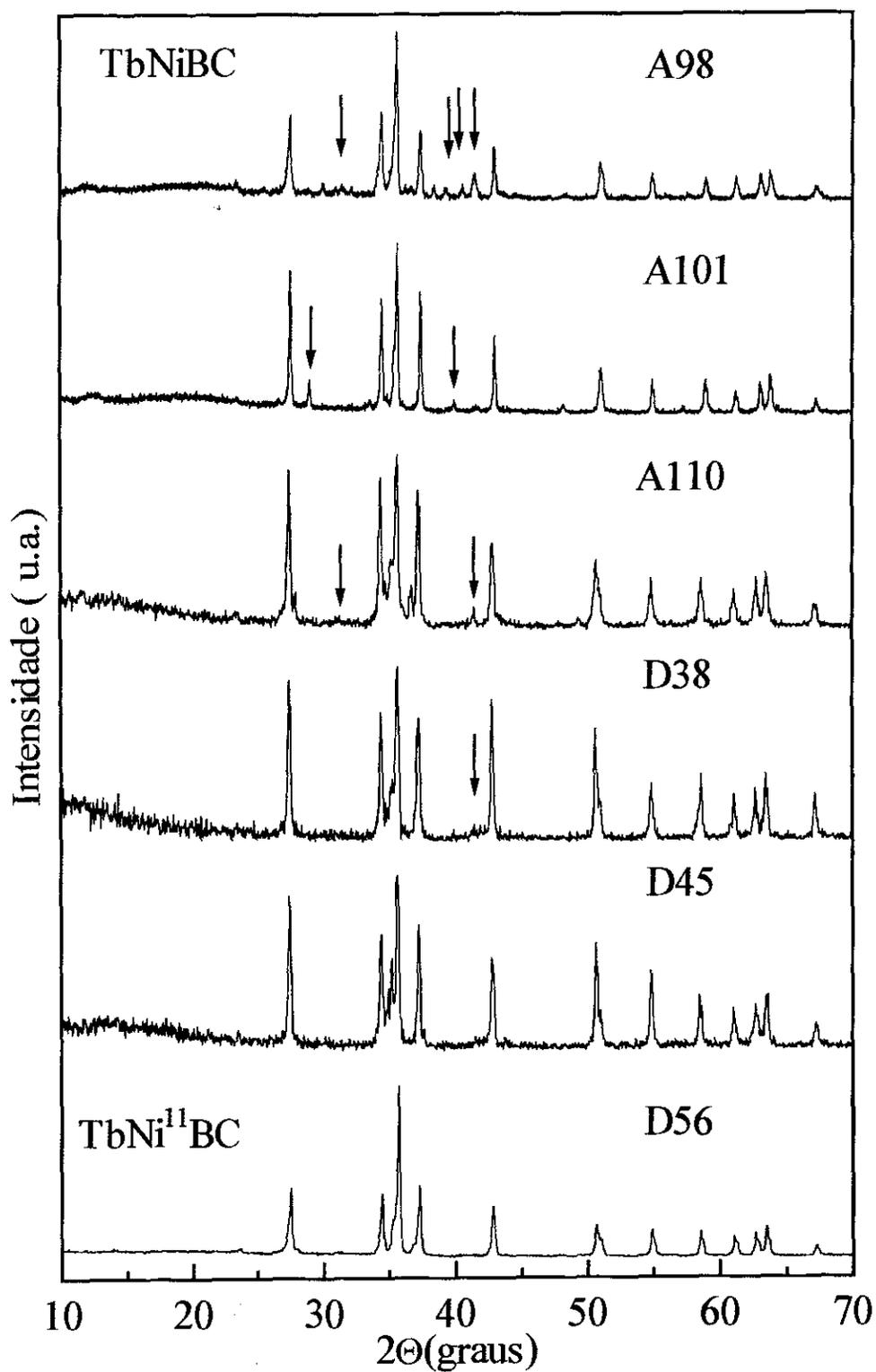


Figura 4.3.12 Espectro de difração de raios X das diferentes amostras de TbNiBC. As setas indicam os picos que correspondem a impurezas.

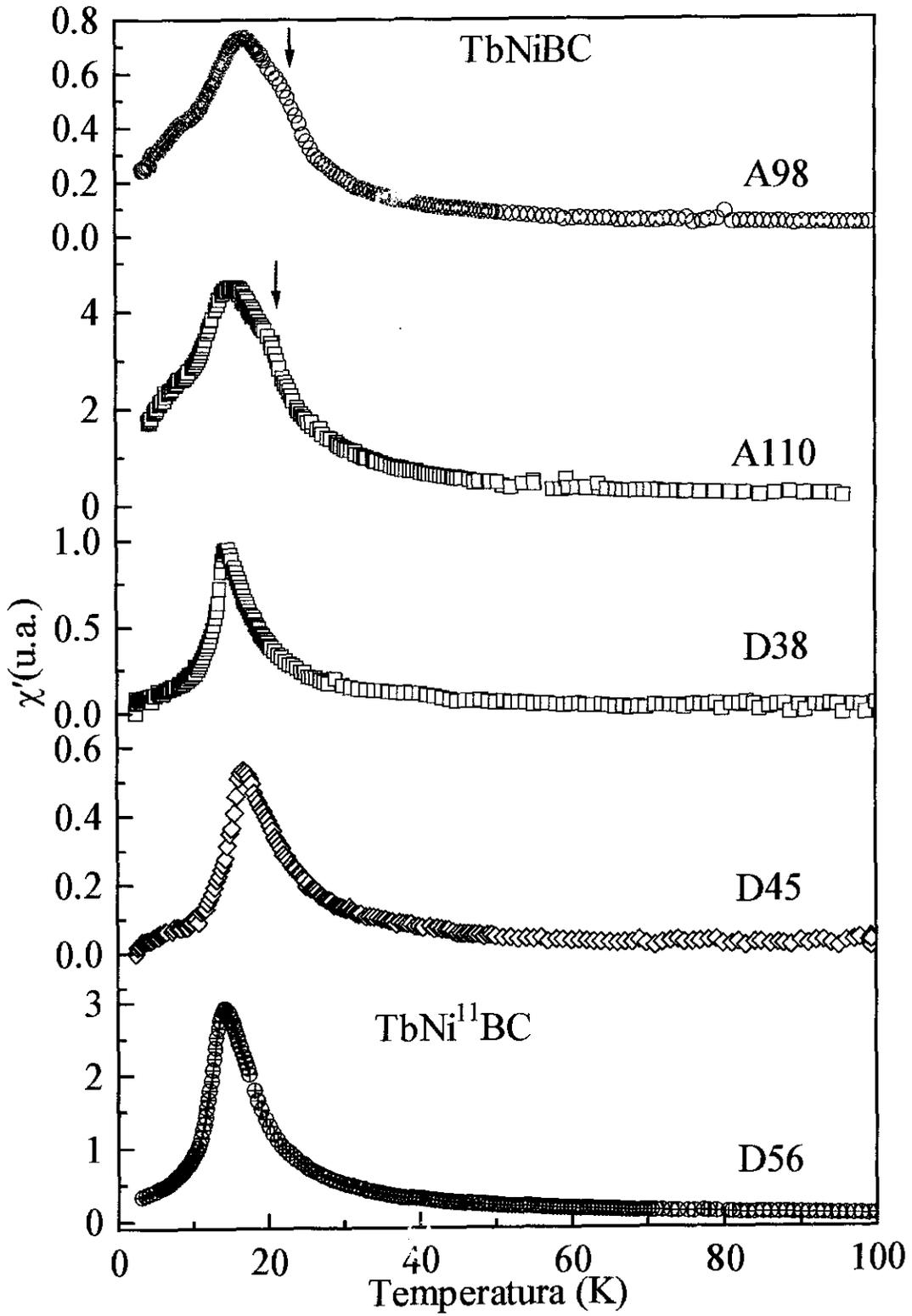


Figura 4.3.13 Susceptibilidade magnética das diferentes amostras preparadas de TbNiBC, onde podem ser vistos (indicados por setas) anomalias atribuídas a impurezas magnéticas.

Os resultados da caracterização por medidas de difração de raios X dos compostos de GdNiBC são apresentados na figura 4.3.14. Os espectros de raios X apresentam poucos picos que podem ser atribuídos a fases de impurezas. Foram feitas também caracterizações das amostras por medida de raios X antes e depois de realizar o tratamento térmico. Os resultados destas caracterizações são mostrados na fig. 4.3.15, onde pode ser visto como alguns picos, não pertencentes a fase 1111, presentes na amostra recém preparada desaparecem com o tratamento térmico.

Os resultados das caracterizações por medidas de susceptibilidade magnética são mostrados na figura 4.3.16. Todas as curvas de susceptibilidade mostram um pico abaixo de $T = 20\text{K}$, e um comportamento tipo Curie-Weiss para temperaturas acima de 20K . A amostra A115 apresenta anomalias no comportamento da susceptibilidade na faixa de temperatura de $6\text{K} \leq T \leq 35\text{K}$, que estão associadas com a presença de impurezas magnéticas nestes compostos. A temperatura onde ocorre a transição magnética está na faixa de $13,2 \leq T \leq 14,2 \text{ K}$. Finalmente foi comparado o efeito de um resfriamento lento ou rápido na amostra D22, após tratamento térmico, por medida de susceptibilidade (vide fig. 4.3.17). Estes dois tipos de resfriamento, somente foram realizados nesta amostra. Em todas as outras amostras foi realizado resfriamento rápido (quenching) até temperatura do nitrogênio líquido.

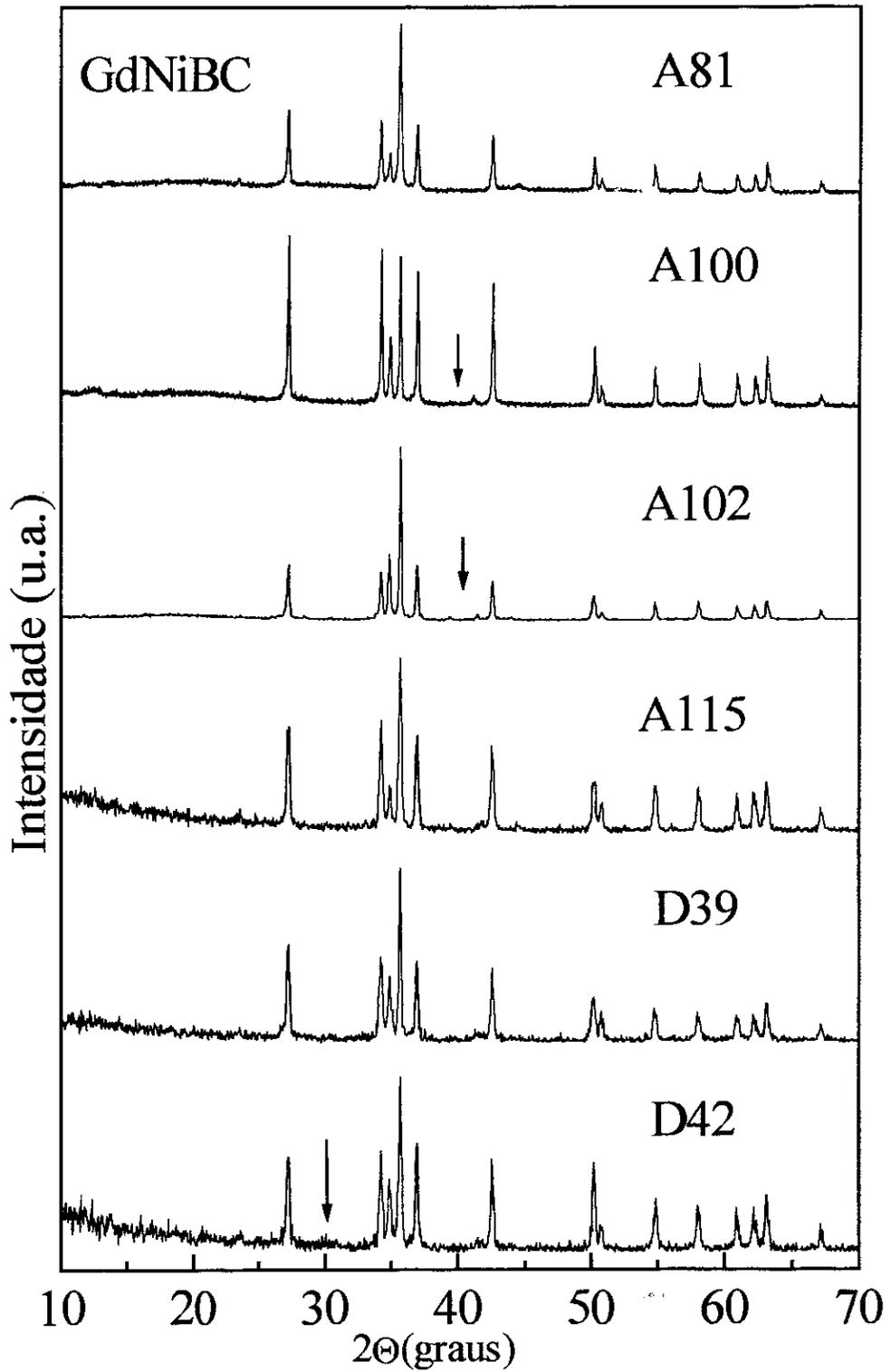


Figura 4.3.14 Espectro de difração de raios X para as amostras preparadas de GdNiBC. As setas indicam os picos não pertencentes a fase 1111.

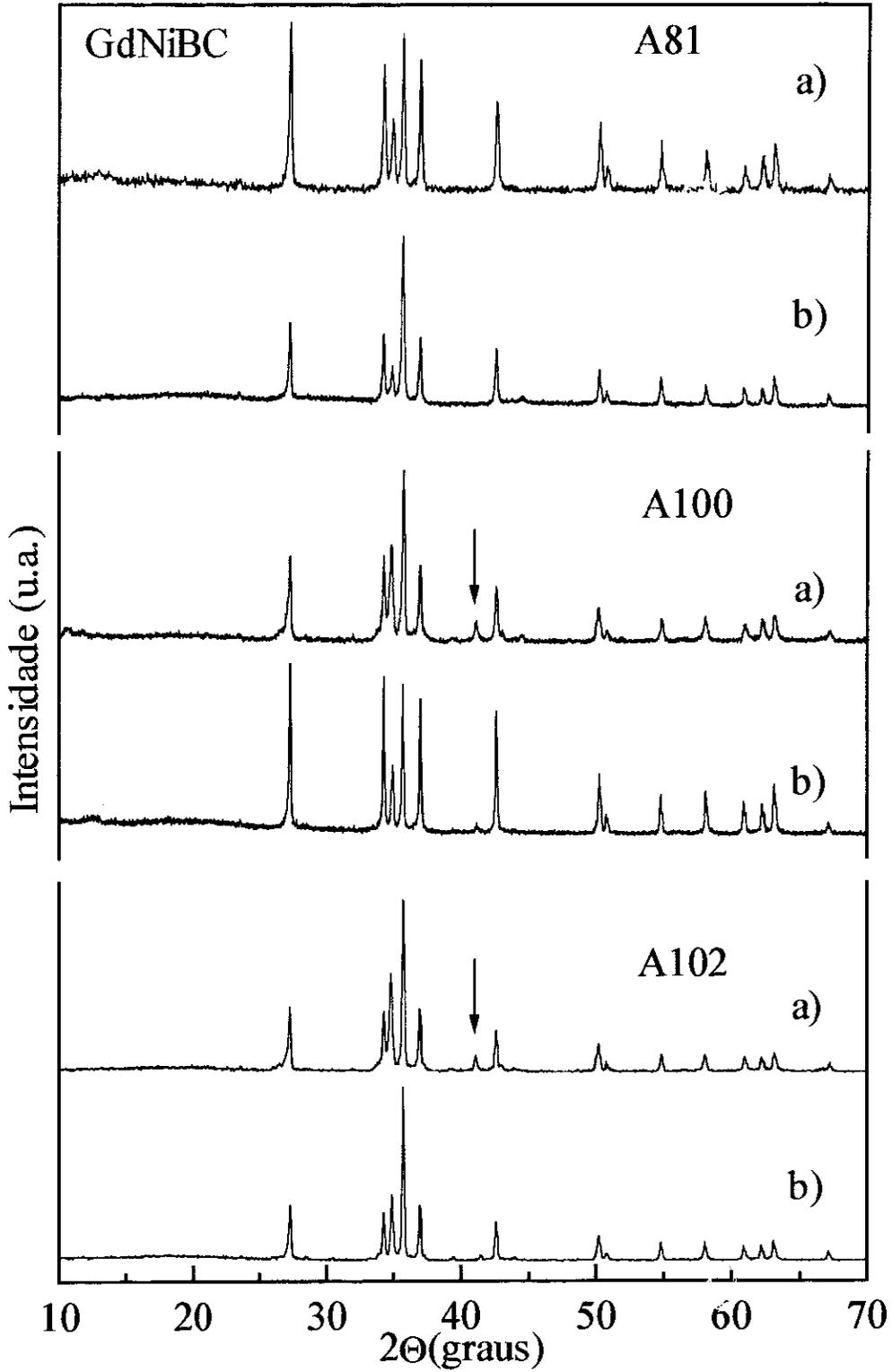


Figura 4.3.15 a) Espectro de raios X nas amostras de GdNiBC antes do tratamento térmico; b) Espectro de difração de raios X depois do tratamento térmico. As setas indicam os picos não pertencentes a fase principal que desaparecem com o tratamento térmico.

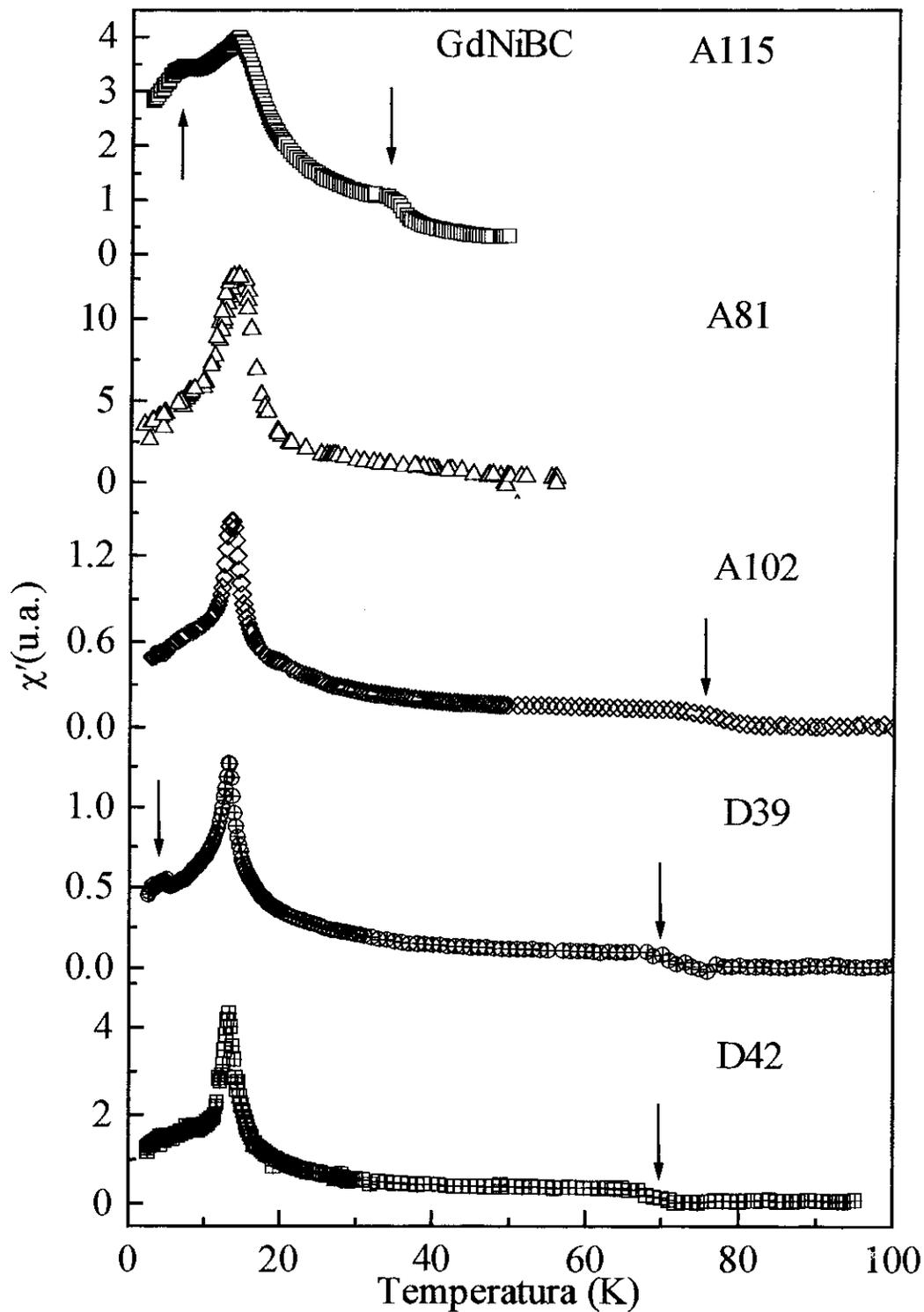


Figura 4.3.16 Susceptibilidade magnética das amostras de GdNiBC. As setas indicam anomalias devidas a impurezas magnéticas presentes nos compostos. As amostras A115 e A81 só foram medidas até 40K. Em todas as amostras foi feito resfriamento rápido (quenching). O esfriamento lento foi testado em uma parte da amostra D22.

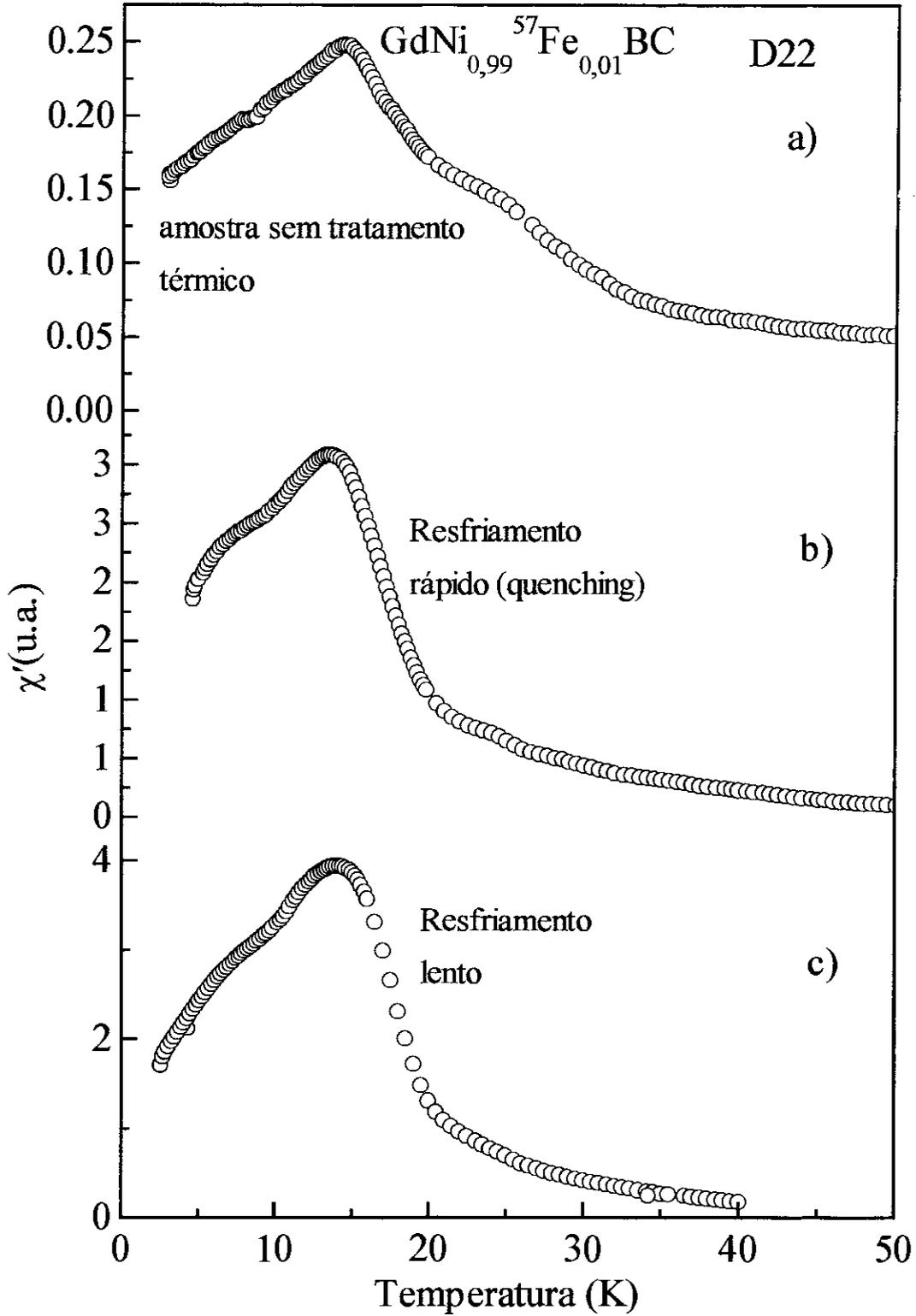


Figura 4.3.17 a) Susceptibilidade na amostra D22, medida após preparação; b) susceptibilidade na mesma amostra medida depois de fazer um resfriamento rápido desde 1000°C ; c) susceptibilidade magnética na amostra D22 medida após fazer um resfriamento lento desde 1000°C .

Em todas as amostras RNiBC, a curva da resistividade normalizada em função da temperatura apresenta um mínimo (T_{mR}) um pouco acima da temperatura de transição. Por exemplo a figura 4.3.18 mostra os resultados das medidas para um grupo de amostras com GdNiBC, dopadas e não dopadas com ^{57}Fe . Apesar de todas elas apresentarem este 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 no capítulo 3. No capítulo 6 discutiremos as possíveis causas da anomalia na resistividade para $T > T_M$ nos compostos da série RNiBC.

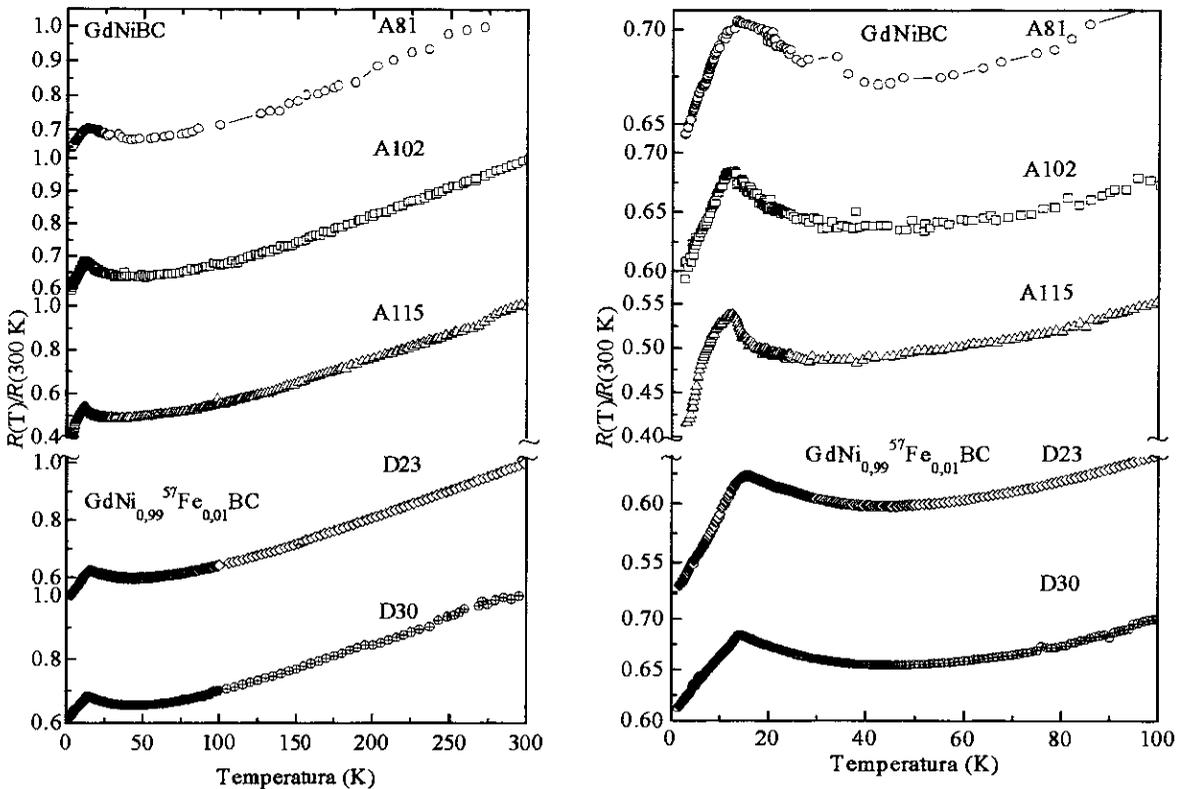


Figura 4.3.18 $R(T)/R(300\text{K})$ nas amostras de GdNiBC e GdNi_{0.99}Fe_{0.01}BC, mostrando o comportamento desta propriedade física, na faixa de $2\text{K} < T < 300\text{K}$.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS NOS COMPOSTOS RNiBC (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

5.1 Medidas de Difração de Raios X

Para realizar o estudo de algumas das propriedades físicas nos compostos RNiBC, foi necessário produzir amostras de boa qualidade. Os compostos preparados para este fim apresentam majoritariamente a fase 1111. As impurezas são reveladas através dos picos não pertencentes à fase principal no espectro de difração de raios X. A amplitude dos picos correspondentes às impurezas não é maior do que 10% do pico de maior amplitude ($\langle 003 \rangle$) da fase 1111. Os espectros de difração de raios X nas amostras dopadas com 1 % de ^{57}Fe , no sítio do Ni, não apresentam diferenças significativas em relação aos espectros das amostras não dopadas, uma vez que as possíveis mudanças induzidas (1% de ^{57}Fe) não podem ser detectadas.

A figura 5.1.1 apresenta os espectros de raios X para um grupo de amostras da série RNiBC sem ^{57}Fe . Estes espectros mostram um deslocamento sistemático na posição dos picos (linha pontilhada) ao variar o íon da terra rara, o que é de se esperar pelo efeito dos diferentes tamanhos dos raios iônicos que modificam as distâncias (d) entre os planos. Esta modificação provoca o deslocamento dos picos de raios-X para ângulos maiores, indo do Gd para o Er, e a separação de determinados picos para o Tb e Gd. A fig. 5.1.2 apresenta o espectro de raios X das amostras mais intensamente estudadas. No capítulo 6 serão discutidas as características estruturais da série RNiBC.

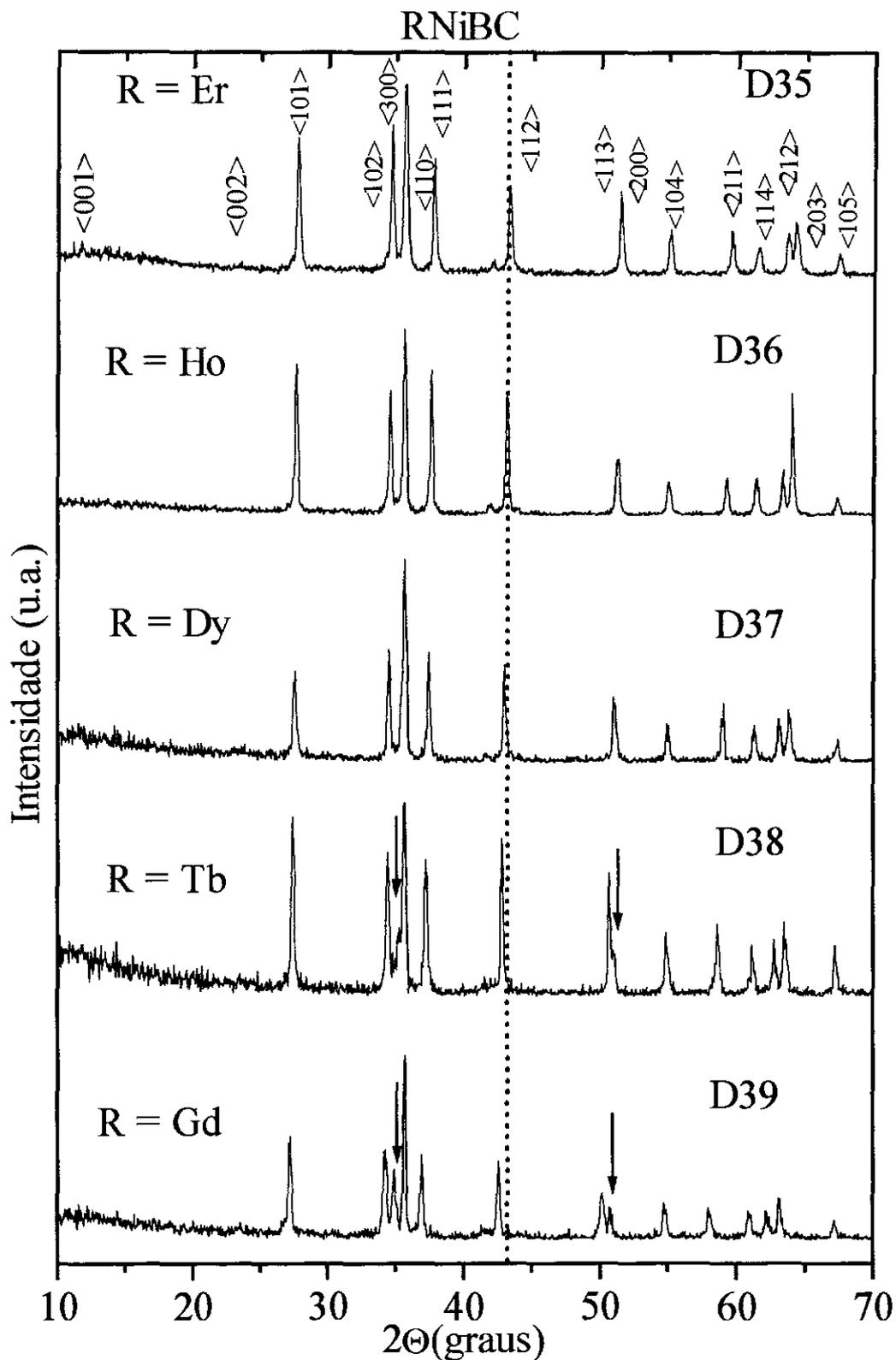


Figura 5.1.1 Espectros de difração de raios X na série RNiBC sem ^{57}Fe . Os índices de Miller correspondentes a fase 1111 estão indicados para o ErNiBC. As setas indicam divisão dos picos no espectros do TbNiBC de GdNiBC e a linha pontilhada o deslocamento dos picos com o aumento do raio iônico das terras raras.

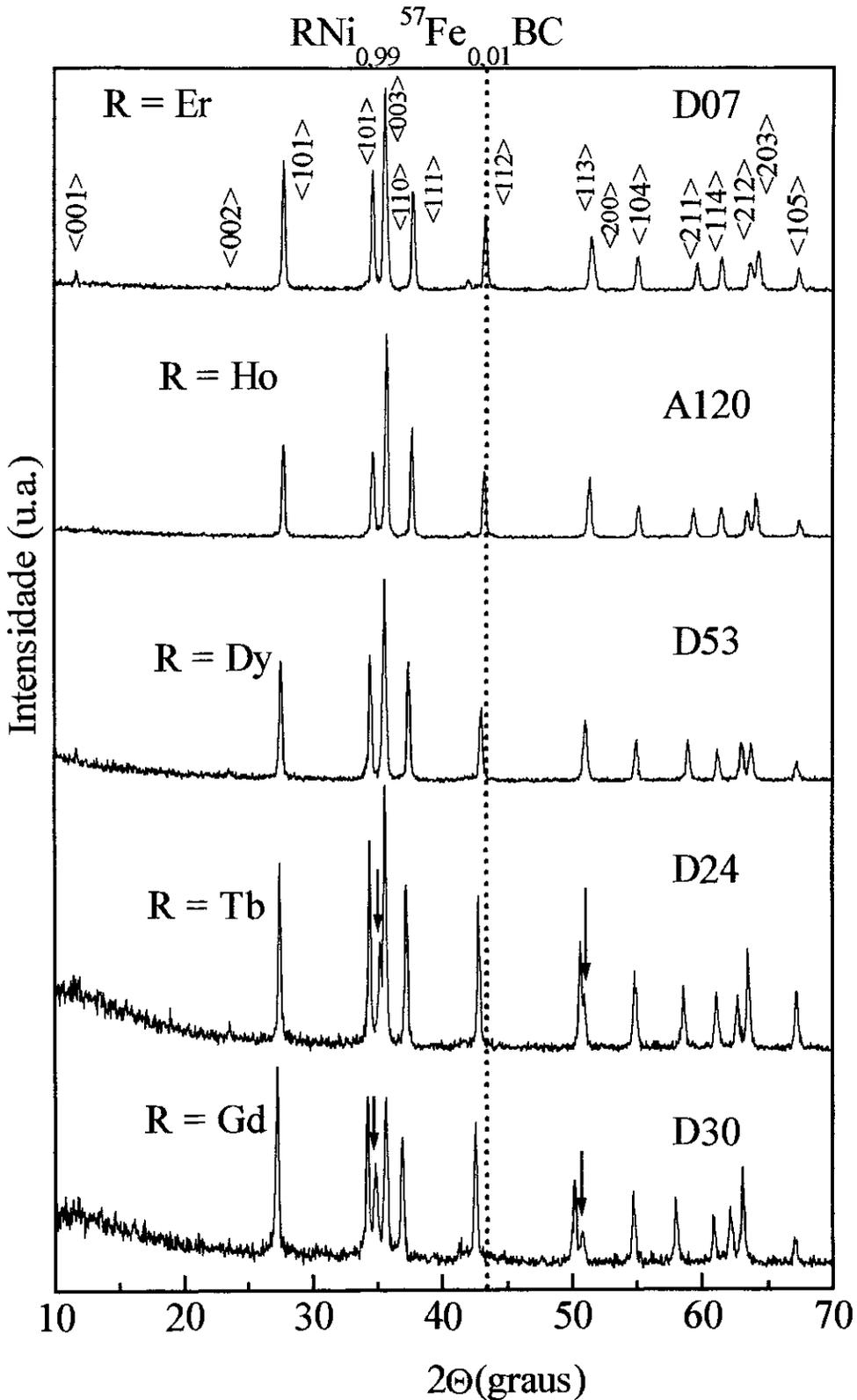


Figura 5.1.2 Espectros de difração de raios X para os compostos de $\text{RNi}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$ com $\text{R} = \text{Er}$, Ho , Dy , Tb e Gd . Os índices de Miller estão indicados para o ErNiBC . As setas indicam a divisão dos picos e a linha pontilhada o deslocamento dos picos com o aumento do raio iônico da terra rara.

5.2 Medidas de Susceptibilidade Magnética AC

O comportamento da susceptibilidade AC em função da temperatura ($\chi'(T)$), das nossas amostras não apresenta diferenças importantes com a dopagem com ^{57}Fe , como pode ser visto nas figuras 5.2.1 e 5.2.2, respectivamente.

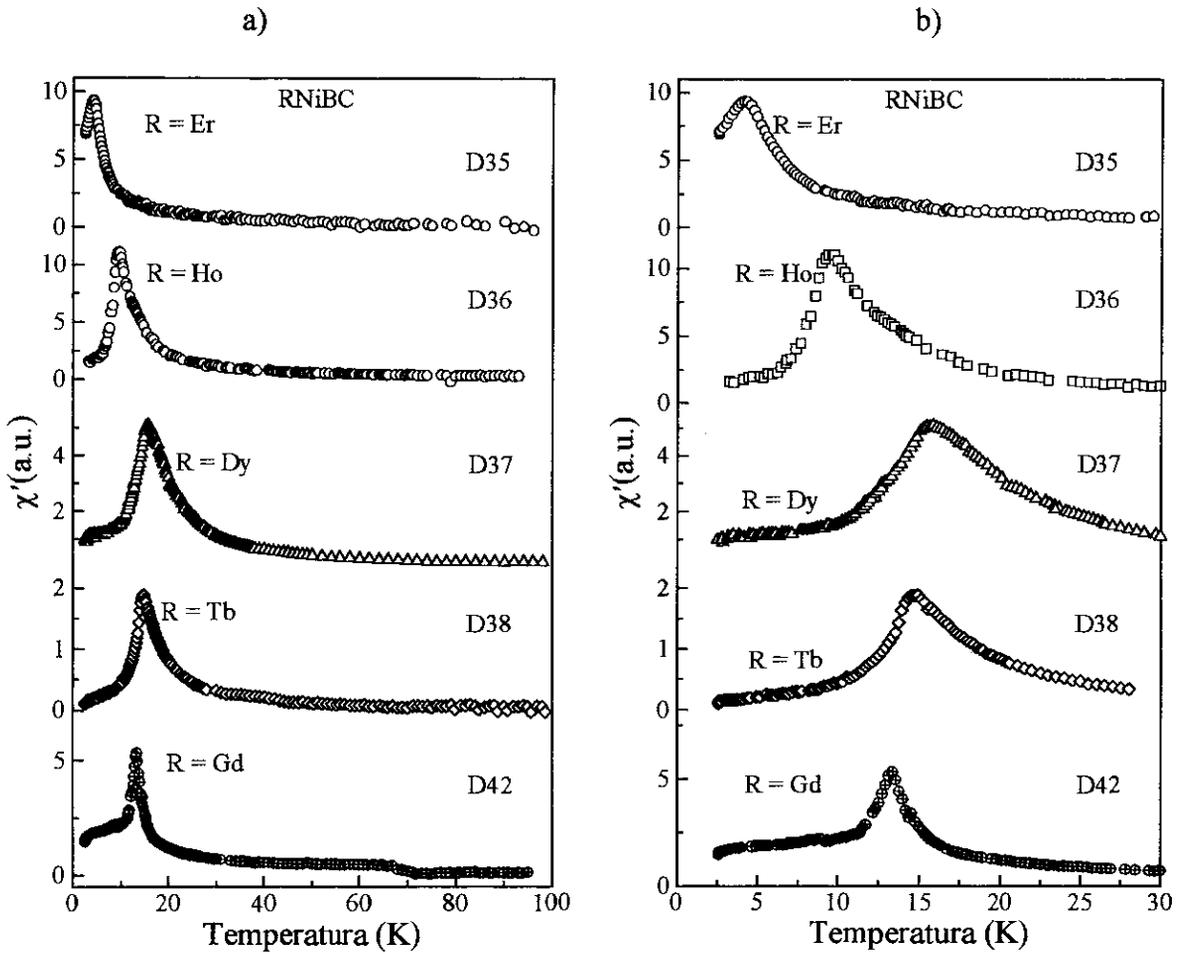


Figura 5.2.1 a) Medidas de susceptibilidade magnética AC contra temperatura nos compostos de RNiBC com R = Er, Ho, Dy, Tb e Gd em toda a faixa de temperatura medida b) susceptibilidade na região próxima a transição magnética. No eixo χ_{AC} a escala em todas as curvas é diferente.

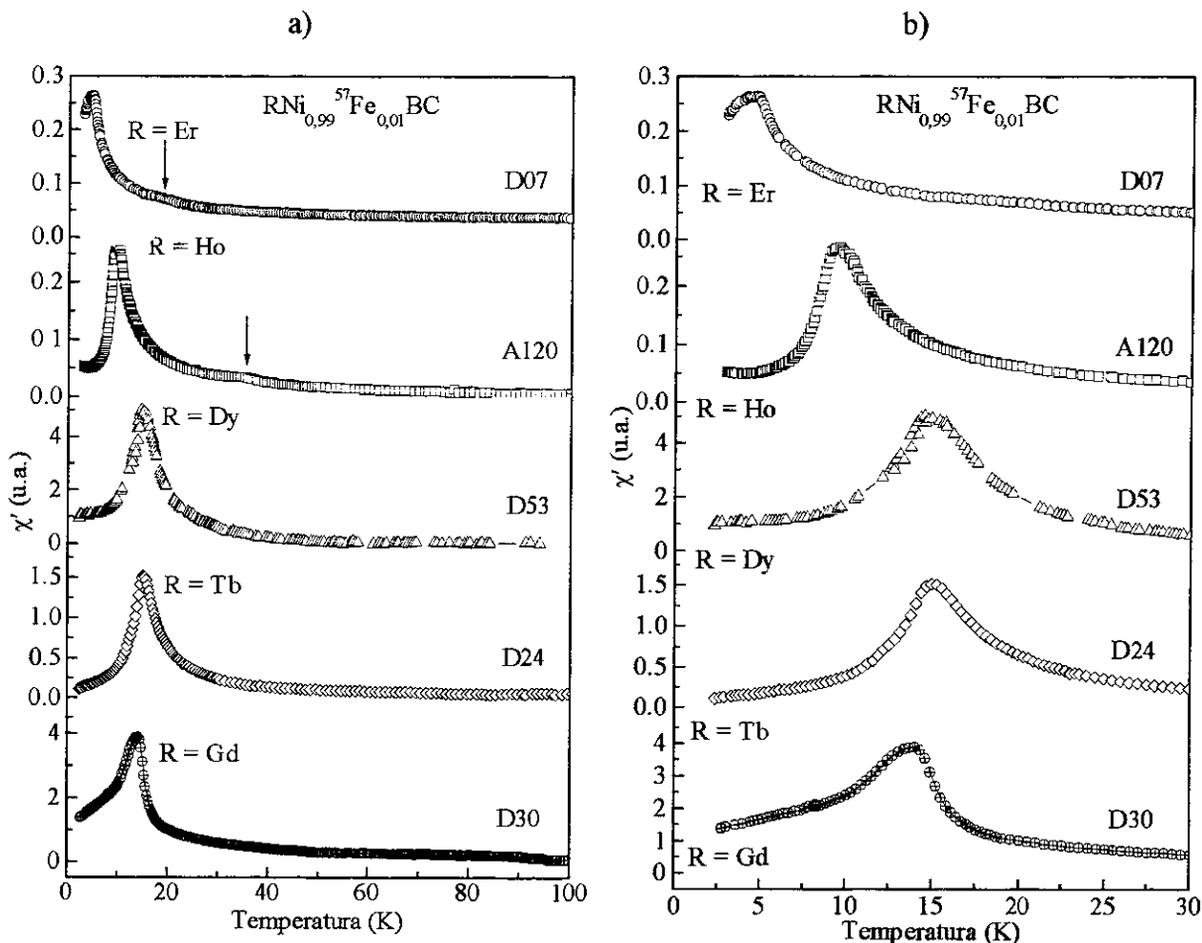


Figura 5.2.2 Curvas de susceptibilidade nas amostras $\text{RNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{BC}$ a) em toda a faixa de temperatura medida, as setas indicam as anomalias de impurezas magnéticas não identificadas, b) região próxima a transição magnética. As escalas no eixo $\chi'(T)$ são diferentes em cada uma das amostras.

A susceptibilidade a baixas temperaturas aumenta com a temperatura desde $T = 2\text{K}$ 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 $\frac{d(\chi' T)}{dT}$, já que os valores de T_M assim determinados mostram concordância com os que se podem obter de medidas de calor específico [106]. O ErNiBC apresenta uma anomalia em $\chi'(T)$ em $T \sim 13K$. O composto GdNiBC apresenta uma anomalia na curva da susceptibilidade em $T \sim 70K$. Esta anomalia aparece em algumas das amostras de GdNiBC (vide fig. 4.3.16) 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.

Como pode ser observado na figura 5.2.2., nos compostos dopados com ^{57}Fe , a $\chi'(T)$ o comportamento é similar aos dos não dopados para $T < T_M^s$. A temperatura de ordem das duas séries de compostos tem valores muito próximos, com diferenças dentro do erro experimental.

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: $\chi'(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p}$, onde χ_0 é atribuído à contribuição das impurezas magnéticas e a diamagnética do porta-amostras, C é a constante de Curie (vide eq. 3.7.4) e θ_p é a temperatura paramagnética de Curie. O ajuste foi feito na região da temperatura $T > 20K$, 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 $HoNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$ (A120), um sinal de impureza magnética foi detectado entre $30K < T < 40K$. Neste caso o ajuste foi realizado abaixo da temperatura do pico de impureza. Todos os valores do parâmetro θ_p , obtidos dos ajustes são positivos inclusive para o $HoNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$ que é antiferromagnético, evidenciando a forte interação intraplano entre

os momentos das terras raras nos planos R-C. Nas tabelas 5.2.1 (a) e 5.2.1 (b) apresentamos os resultados obtidos das medidas de susceptibilidade magnética nos compostos RNiBC e $\text{RNi}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$, respectivamente.

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)

Tabela 5.2.1 T_M e θ_P obtidos das medidas de Susceptibilidade magnética nos compostos: (a) RNiBC e (b) $\text{RNi}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{BC}$, R = Er, Ho, Dy, Tb e Gd.

Na figura 5.2.3 também apresentamos os resultados das medidas de susceptibilidade magnética nas amostras de $\text{DyNi}^{11}\text{BC}$ (D55) e $\text{TbNi}^{11}\text{BC}$ (D56) enquanto que na tabela 5.2.2 mostramos os valores de T_M e θ_P obtidos de $\chi'(T)$. Nestas amostras foram realizadas medidas de difração de nêutrons como será relatado mais adiante. A discussão destes resultados será apresentada no capítulo 6.

5.3 Medidas de resistividade elétrica

Considerando que o comportamento magnético não depende da inclusão de 1% de ^{57}Fe , optamos por realizar medidas de transporte nas amostras dopadas, pois temos informações adicionais da qualidade das mesmas dada através da espectroscopia Mössbauer.

Em compostos policristalinos, a existência de rachaduras, defeitos e “stress” pode produzir um aumento da resistividade de forma não sistemática. Para contornar este problema, apresentamos as medidas de resistividade, resistividade sob pressão e magnetoresistividade

$(R(T)|_H)$ normalizadas pelo valor a 300K (ou pelo maior valor de $R(T)$ medido $(\frac{R(T)}{R(300K)})$).

As medidas DC e AC de resistividade elétrica foram feitas na faixa de temperaturas desde 1,8K a 300K. Os resultados apresentam uma variedade de comportamentos para as amostras de RNiBC que depende da terra rara. A figura 5.3.1 apresenta os resultados destas medidas. Em todas as curvas pode ser visto que 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} , onde T_{mR} é superior à temperatura de transição magnética em cada composto. No caso do composto ErNiBC este mínimo está localizado muito próximo da transição magnética, e sua amplitude é pequena. O comportamento da resistividade em cada um destes compostos para baixas temperaturas é descrito a seguir:

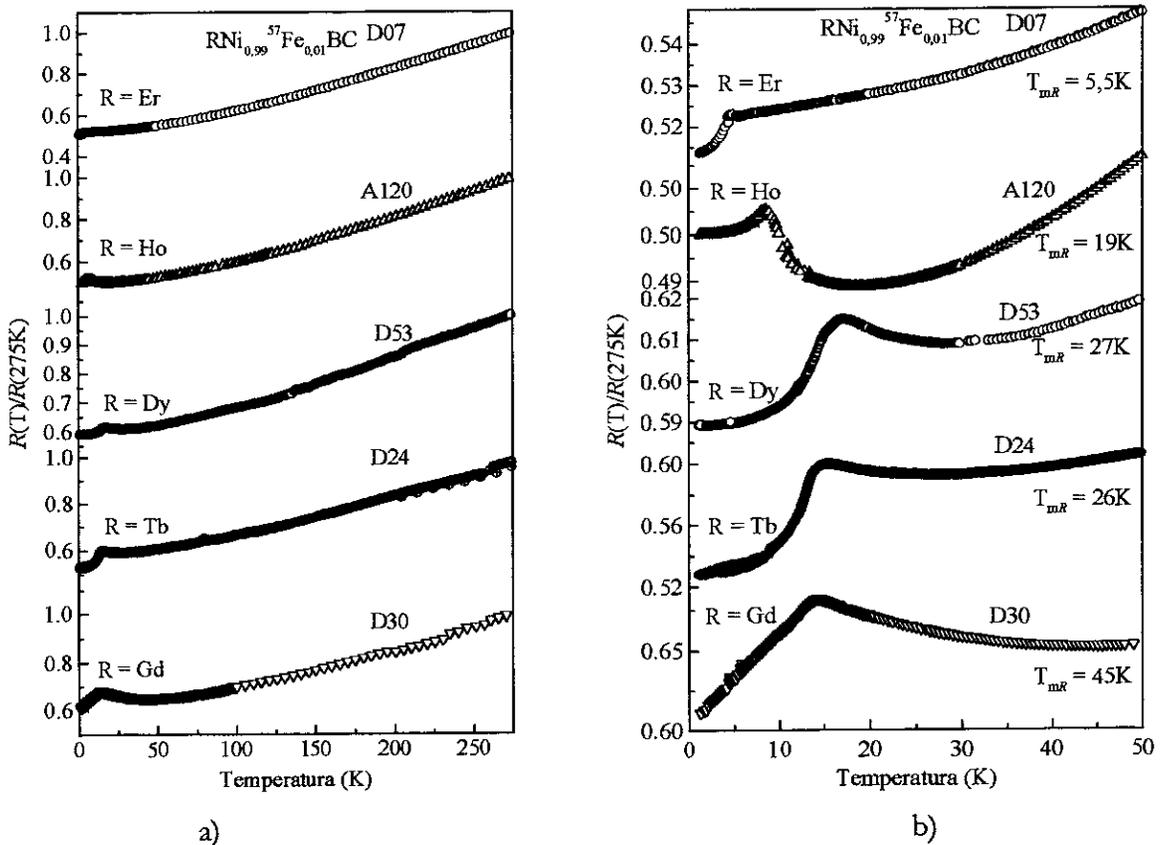


Figura 5.3.1 a) Medidas de resistividade nas amostras da série 1111. Observa-se o comportamento metálico acima de 100K. b) comportamento da resistividade na região abaixo de 50K.

No composto com $R = Gd$ a resistividade elétrica diminui linearmente com a temperatura até atingir um mínimo, em $T \sim 45K$. Para $T < 45K$ a resistividade aumenta até um valor máximo em $T_M^R = 14,4K$, onde T_M^R é a temperatura de transição deste composto, determinada por medida de $R(T)$. Para $T < 14.4K$ a $R(T)$ decresce linearmente, sem atingir a saturação na temperatura mais baixa obtida. Na amostra com $R = Tb$ a resistividade elétrica para $T > T_M^R$ apresenta um comportamento similar ao composto de Gd, mostrando um mínimo na resistividade em $T_{mR} \sim 26K$, e a $T_M^R = 13,2K$ enquanto que abaixo da T_M^R a resistividade diminui até atingir a saturação. Deve ser notado que a largura do pico, além de ser maior para o GdNiBC, apresenta uma forma diferente. Nesta faixa de temperatura, $T < T_M^R$, a contribuição à resistividade, que predomina neste composto, é devida ao espalhamento dos

elétrons de condução pelos momentos magnéticos localizados. Estas interações podem ser descritas pelo modelo de espalhamento entre elétrons e mágnons como já foi mencionado no capítulo 2. Uma discussão detalhada sobre este comportamento será apresentada no capítulo 6.

O composto DyNiBC apresenta um mínimo na resistividade elétrica em $T_{mR} \sim 27\text{K}$ e a $T_M^R = 17\text{K}$. Para $T < T_M^R$ o comportamento é similar ao de TbNiBC.

No composto HoNiBC a resistividade elétrica apresenta mínimo em $T \sim 19\text{K}$ onde o valor da resistividade neste mínimo é menor daquele a $T = 1,8\text{K}$. A $T_M^R = 8\text{K}$ e abaixo de T_M^R o comportamento a resistividade diminui como nos compostos de TbNiBC e DyNiBC.

Finalmente, no composto ErNiBC o mínimo está localizado a uma temperatura muito próxima da T_M^R ($T_M^R = 4,5\text{K}$) e para $T < T_M^R$ a resistividade elétrica apresenta uma contribuição maior devida à interação dos elétrons e mágnons para o caso ferromagnético. Este comportamento será discutido mais detalhadamente no capítulo 6.

Os valores estimados da resistividade, a 300K, nos compostos de ErNiBC (D07), HoNiBC (A120), DyNiBC (D53), Tb (D24) e GdNiBC (D30) variam com o elemento de terra rara, assim, é menor no composto de ErNiBC ($\rho(300\text{K}) = 56,22 \mu\Omega\text{cm}$) e maior no composto de TbNiBC ($\rho(300\text{K}) = 125,2 \mu\Omega\text{cm}$). Os valores da resistividade a 1,8 K apresentam a mesma variação com o elemento de terra rara, no composto ErNiBC ($\rho(1,8\text{K}) = 27,1 \mu\Omega\text{cm}$) e no TbNiBC ($\rho(1,8\text{K}) = 64,3 \mu\Omega\text{cm}$). O valor total da resistividade a 300K tem a contribuição da resistividade residual acrescida da resistividade dependente da temperatura, que para altos valores de T é principalmente devida a contribuição dos fônons. A resistividade residual é independente da temperatura, e depende de contribuições como: impurezas, defeitos na estrutura cristalina, etc., como já discutido no capítulo 1, de acordo com a lei de Matthiessen

[75]. A tabela 5.3.1 apresenta os resultados obtidos das medidas de resistividade elétrica nos compostos RNiBC.

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
ρ (1,8K) ($\mu\Omega\text{cm}$)	27,1	29,4	35,4	64,3	28,3
ρ (300K) ($\mu\Omega\text{cm}$)	56,22	71	74,3	125,2	61,4

Tabela 5.3.1 Resultados das medidas de resistividade nos compostos RNiBC.

5.4 Medidas de Resistividade sob Pressão

Nos compostos onde as interações magnéticas são do tipo RKKY, a temperatura de ordem é dada por $T_{\text{RKKY}} \sim J^2 N(E_F)$ onde $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e J a integral de troca entre os elétrons de condução e os elétrons f do íon magnético. O parâmetro J , de acordo com a teoria RKKY, possui uma dependência oscilatória com a distância entre os íons magnéticos. A aplicação de pressão hidrostática e/ou a substituição química podem induzir mudanças tanto em J como em $N(E_F)$.

Na faixa de pressão que podemos utilizar no laboratório ($P_{\text{máx}} \sim 25$ kbar) o parâmetro J não varia significativamente (ref. 69).

As medidas de resistividade sob pressão foram realizadas nas amostras HoNiBC (A120) e TbNiBC (D24) e são apresentadas nas figuras 5.4.1 e 5.4.2, respectivamente. Estas medidas foram realizadas para estudar os mecanismos relacionados com ordenamento magnético nestes compostos e também para examinar o comportamento da resistividade na região acima de T_M^R , onde existe uma depressão na curva da resistividade simples, em função da temperatura.

Várias tentativas foram feitas para a medida destas amostras devido à dificuldade em realizar bons contatos elétricos nas mesmas (minimizar o valor da resistência de contato) e o bom funcionamento da célula de pressão na faixa de 0 a 20 kbar. Para melhorar os contatos elétricos nas amostras, foi feito o seguinte procedimento: a tinta prata foi colocada na amostra, à temperatura ambiente, e esta foi aquecida no forno (200 °C) durante 1 hora e após resfriamento até temperatura ambiente os contatos foram feitos da forma usual com tinta prata. Com este procedimento conseguimos reduzir a resistividade de contato (até $< 1\Omega$ a $T = 300\text{ K}$) o que significou uma melhora importante para nossas medidas.

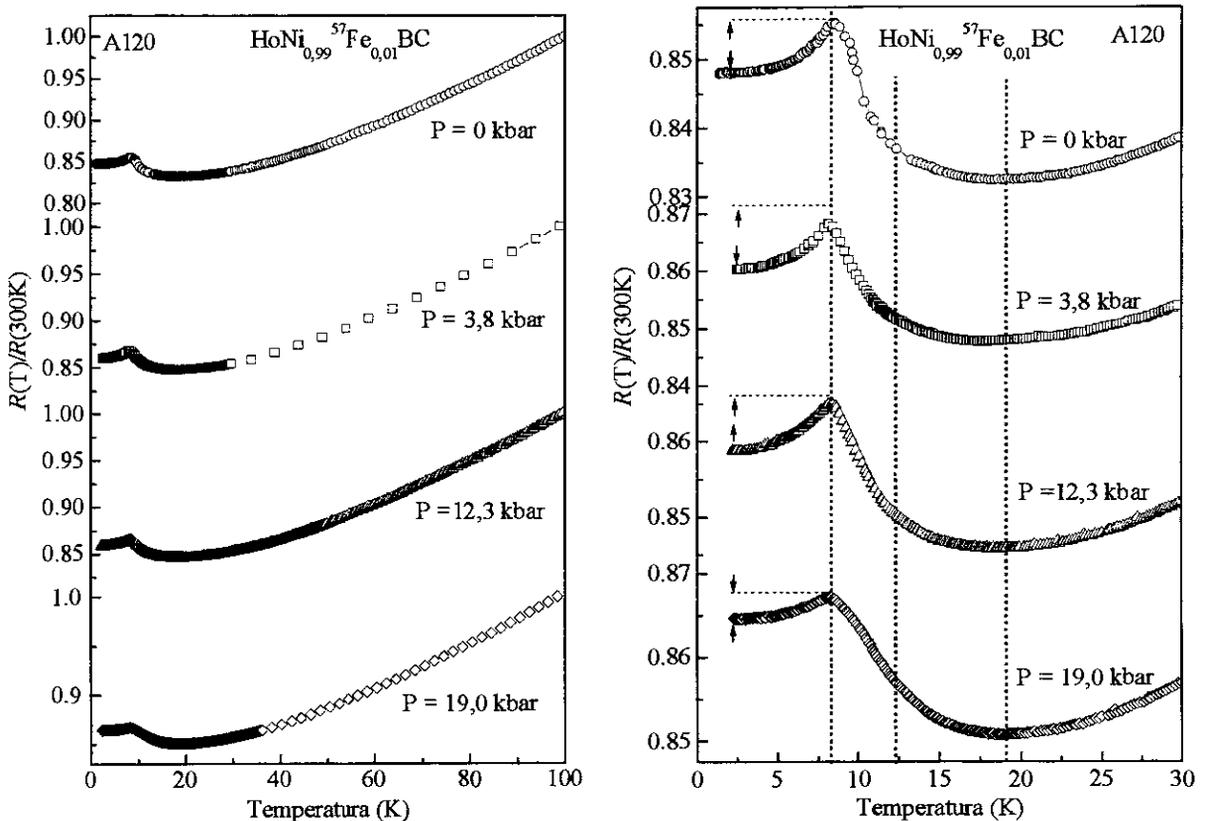


Figura 5.4.1 Resistividade em função da temperatura na amostra A120 submetida a vários valores de pressão hidrostática. A medida de resistividade a pressão zero é realizada fora da célula de pressão.

O efeito da pressão sobre a temperatura de ordem magnética é mostrado na fig. 5.4.1 no caso do composto HoNiBC . A influência da pressão não é significativa para a temperatura de

ordem deste composto. Porém existe uma mudança na amplitude do pico da transição com a pressão e também um deslocamento na posição do mínimo da resistividade (T_{mR}) na região $T > T_M^R$, como é mostrado na fig. 5.4.1.

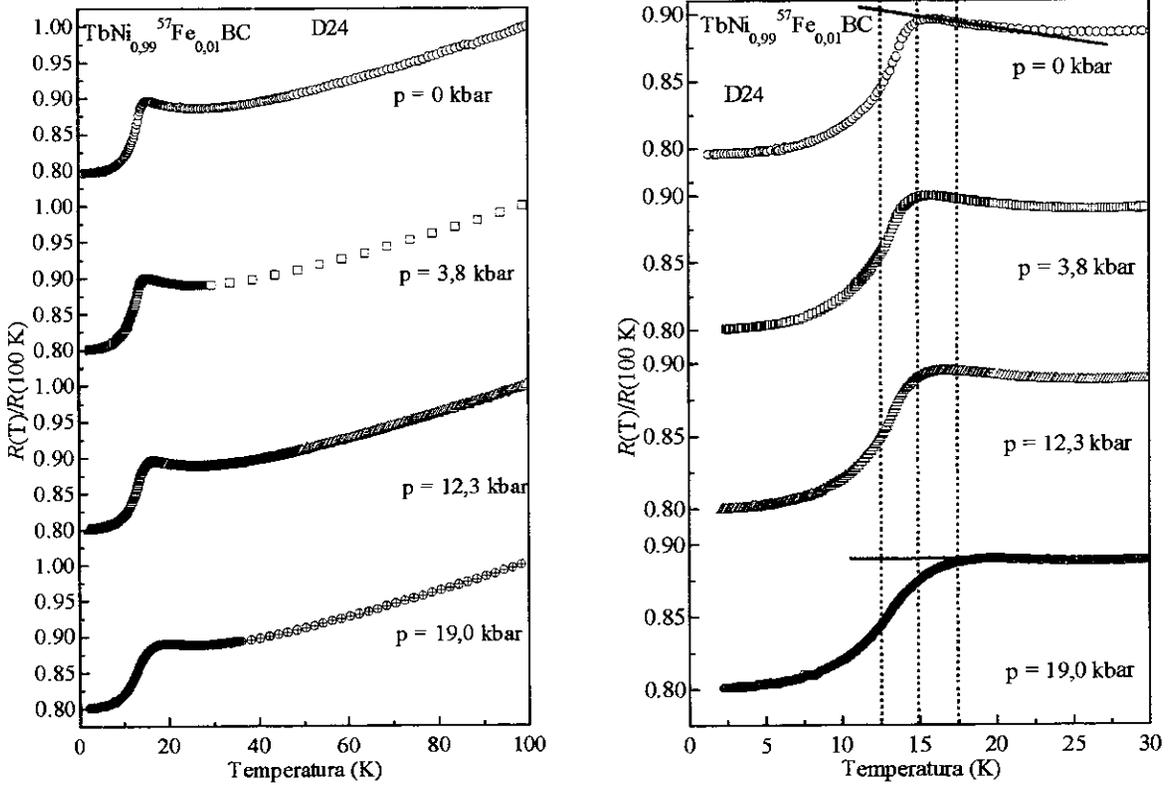


Figura 5.4.2 Resistividade em função da temperatura para várias pressões aplicadas na amostra D24. A medida à pressão ambiente foi realizada fora da célula de pressão. Pode ser vista a variação na inclinação da curva na região $T > T_M^R$, onde para R -vs- T sem pressão há uma pequena inclinação e, para a curva R -vs- T ($p = 19$ kbar), não há inclinação.

No composto TbNiBC há um aumento da temperatura de ordem com o aumento da pressão aplicada, e também uma redução na inclinação da curva $R(T)$ para $T > T_M^R$, como é mostrado na figura 5.4.2. Na figura 5.4.3 apresentamos a variação da temperatura de ordem nos compostos de Ho e Er em função da pressão. A temperatura de ordem foi determinada como o valor máximo local de $R(T)|_p$ (resistividade em função da pressão a pressão constante), obtido através da condição $dR/dT = 0$. A discussão sobre o comportamento da resistividade sob pressão nos compostos HoNiBC e TbNiBC será apresentada no capítulo 6.

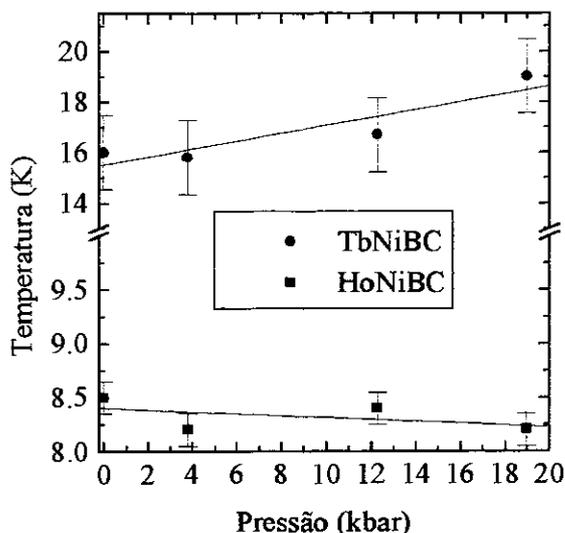


Figura 5.4.3 Comportamento da T_M em função da pressão aplicada, nas amostras A120 e D24.

5.5 Medidas de magnetização

As medidas de magnetização nas amostras de ErNiBC (D07) e HoNiBC (A120) foram realizadas no CBPF num magnetômetro de amostra vibrante (VSM), enquanto que nas amostras de DyNi¹¹BC (D55) e TbNi¹¹BC (D56) foram realizadas no T.U. em Braunschweig na Alemanha, usando também um VSM comercial da *Oxford Instruments*. A amostra de GdNiBC (D30) foi medida no CRBT/CNRS na França usando um *SQUID* da *Métronique Instruments*.

Foram feitas medidas à temperatura constante entre $2\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$, em função do campo, com $0 \leq H \leq 60 \text{ kOe}$, e também a campo fixo $H \leq 50 \text{ kOe}$ entre $2\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$. As medidas realizadas em função do campo à temperatura constante, estão expressas em emu/g e também em magneton de Bohr (μ_B) por átomo de R ($\mu_B/\text{f.u.}$), enquanto que as medidas em função da temperatura estão dadas em emu/g.

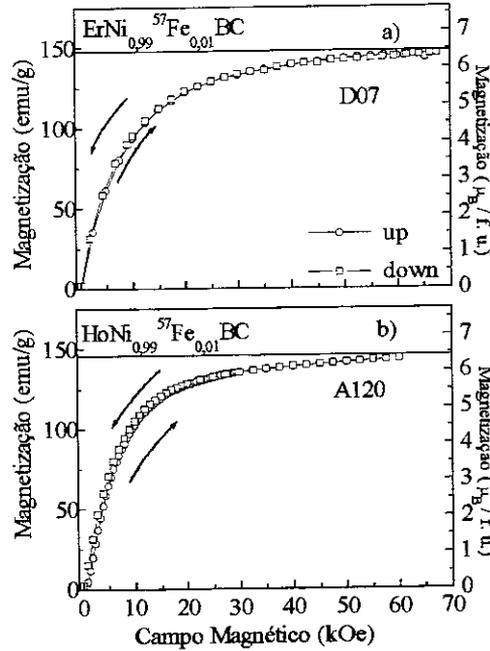


Figura 5.5.1 Magnetização em função do campo magnético a $T = 4,2\text{K}$, nas amostras D07 (Er), e A120 (Ho). Pode ser observado que a magnetização em $H \sim 60\text{ kOe}$ tende assintoticamente ao valor de saturação (linha horizontal).

Nos compostos ErNiBC e HoNiBC , as isotermas a $4,2\text{K}$ não atingem a saturação até o maior campo aplicado de 60 kOe . A fig. 5.5.1 apresenta estes resultados, permitindo observar que o valor máximo da magnetização medida é de $6,37\ \mu_B$ e $6,33\ \mu_B$, para as amostras de Er e Ho, respectivamente. Estes valores são $\sim 30\%$ menores do que os valores teóricos da magnetização de saturação a $T = 0\text{K}$ $m = gJ\mu_B$ do ($\text{Er}^{+3} = 9\mu_B$ e $\text{Ho}^{+3} = 10\mu_B$). Nestes compostos, como acontece na série $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$, o campo cristalino é muito intenso e em presença de um campo magnético nem todos os momentos magnéticos do composto conseguem se alinhar na direção do campo, para isto é necessário um campo maior. Uma discussão sobre a influência da interação do campo cristalino no valor da magnetização na série RNiBC será dada no capítulo 6. Os compostos ErNiBC e HoNiBC têm uma estrutura magnética conhecida à campo magnético zero, sendo o primeiro ferromagnético e o segundo antiferromagnético, e apresentam uma pequena histerese nas isotermas de magnetização. Porém deve-se levar em

conta que a temperatura em que foram medidas estas isotermas está muito próxima à transição magnética do composto de Er, que é $T_c = 4,7\text{K}$. Isto influencia as medidas, devido as flutuações magnéticas no composto quando ele está a uma temperatura próxima da transição como no caso do ErNiBC. Não fizemos medidas detalhadas de magnetização para caracterizar completamente o comportamento ferromagnético do ErNiBC e antiferromagnético do HoNiBC, pois estes já foram determinados por medida de difração de nêutrons [18].

Nas amostras DyNiBC (D55), TbNiBC (D56) e GdNiBC (D30) as medidas de magnetização foram feitas com mais "cuidado" para tentar caracterizar o comportamento magnético ainda não conhecido destes compostos. As amostras DyNiBC e TbNiBC foram usadas previamente para fazer medidas de difração de nêutrons, cujos resultados preliminares relataremos mais adiante (foi usado ^{11}B nas duas amostras para diminuir a seção de choque de absorção de nêutrons). Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo para temperatura fixa ($M(H) |_{T}$), na faixa de $3,7\text{K} < T < 300\text{K}$, com $H < 12\text{ kOe}$ e também medidas de magnetização em função da temperatura com campo magnético aplicado ($M(T) |_{H}$), para $3\text{K} < T < 300\text{K}$, com $H < 500\text{ kOe}$. O efeito de campo foi estudado registrando a magnetização esfriando e aquecendo as amostras com campo magnético aplicado (field cooling -FC- e field warming -FW-) e sem campo magnético aplicado (zero field cooling -ZFC- e zero field warming -ZFW-).

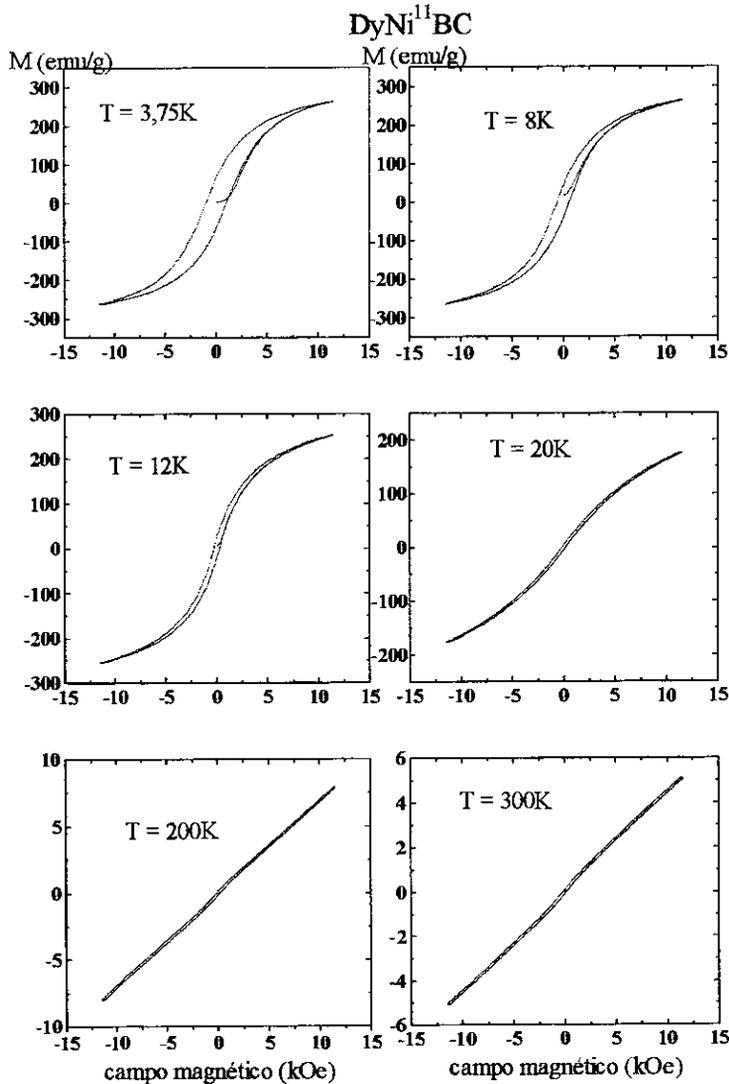


Figura 5.5.2 Curvas de histerese $M(H)|_T$ para a amostra de DyNi¹¹BC (D55) entre $3,75\text{K} < T < 300\text{K}$.

Inicialmente vamos apresentar na figura 5.5.2 as medidas de $M(H)|_T$ para a amostra DyNiBC. Abaixo de 20K ocorre um efeito de histerese que é mais pronunciado a baixas temperaturas, aumentando de 20K para 3,7K. Além disso, o valor máximo de magnetização para o maior valor de campo magnético aplicado (H) decresce quando a temperatura de medida é aumentada.

Para a amostra TbNiBC foram realizadas apenas 4 medidas de $M(H)|_T$ (vide fig. 5.5.3), tendo sido observado o mesmo comportamento encontrado para a amostra DyNiBC. Apesar de não

termos medidas acima de 20K a redução do valor máximo da magnetização com a temperatura de 3K a 20K é da mesma ordem da amostra DyNiBC (aproximadamente 35%).

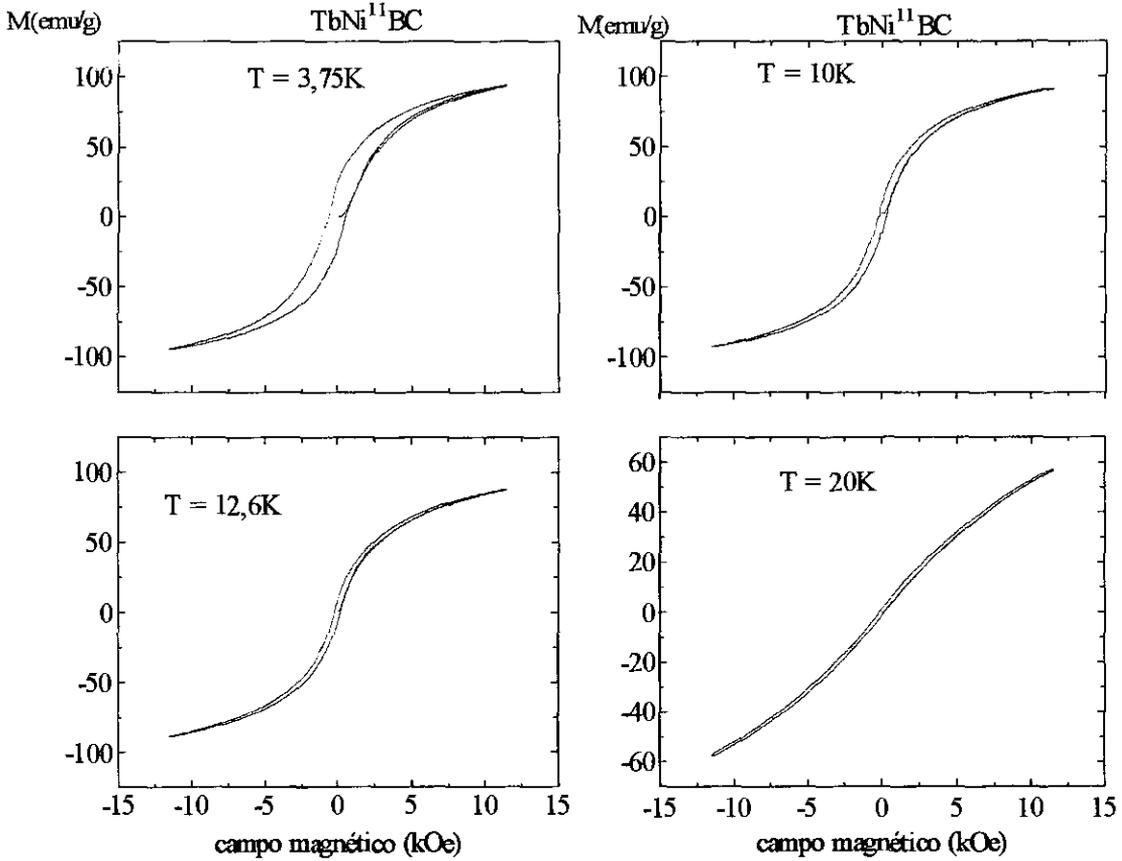


Figura 5.5.3 Curvas de histerese $M(H)|_T$ para a amostra de TbNi¹¹BC (D56) entre $3,75\text{K} < T < 20\text{K}$.

Para temperaturas muito acima da temperatura de ordem ($T \gg 20\text{K}$) as medidas de $M(H)|_T$ mostram o comportamento esperado para a fase paramagnética, ou seja, a histerese é nula e a magnetização para o máximo campo aplicado é pequena como mostrado na figura 5.5.2.

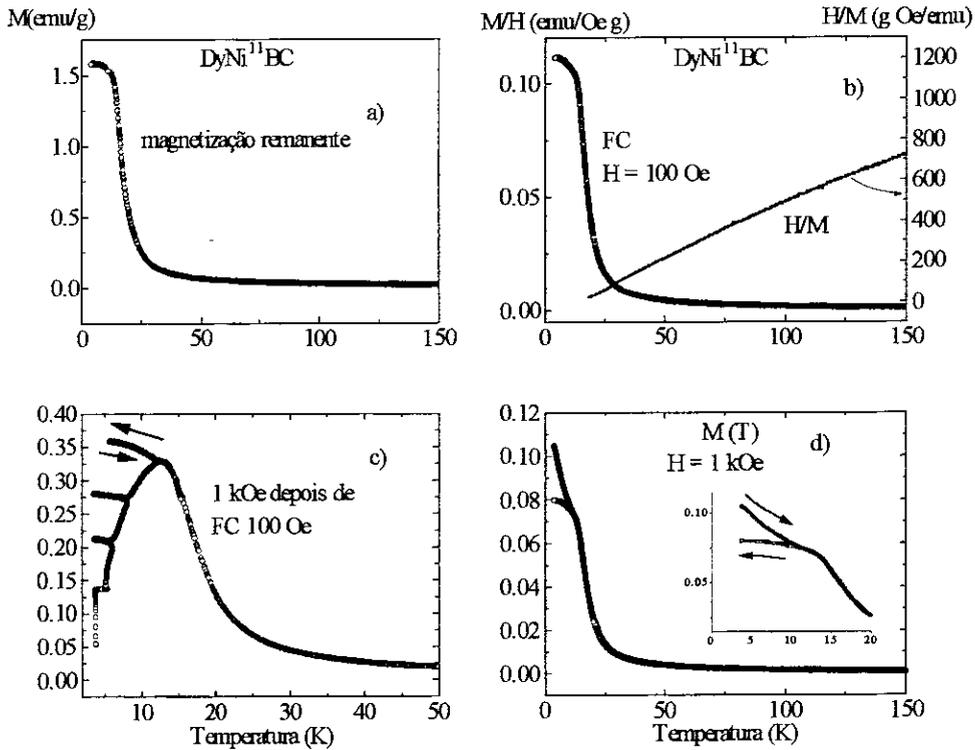


Figura 5.5.4 Medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra de $\text{DyNi}^{11}\text{BC}$ (D55). a) magnetização remanente, b) FC com 100 Oe de campo aplicado, onde pode-se observar o inverso de M/H (linha vermelha) c) resfriando a amostra com campo magnético (FC) com 100 Oe e aplicando campo de 1 kOe, realizando ciclos de subida e descida de temperatura para a região $T < T_M$ (vide texto), d) esquentando e esfriando a amostra com campo de 1 kOe (ZFC e FW).

Nas medidas de $M(T)|_H$ não é observado um comportamento completamente linear da susceptibilidade DC, H/M -vs- T , na faixa de temperatura onde a amostra é paramagnética (vide fig. 5.5.4 (b)), ao contrário do que acontece no caso dos sistemas ferro e antiferromagnético puros, com momentos magnéticos localizados, para $T > T_M$. Foi escolhida uma reta que ajustasse melhor os dados experimentais, e com isto obtivemos os parâmetros Curie Weiss. O valor para a momento magnético efetivo obtido desta reta no caso do DyNiBC é $p_{\text{eff}} = 10,1 \mu_B$ que está próximo do valor teórico calculado para o íon Dy^{+3} ($p_{\text{eff}} = 10,6 \mu_B$). Para o composto TbNiBC $p_{\text{eff}} = 9,1 \mu_B$, também próximo do valor do momento efetivo do íon Tb^{+3} que é $p_{\text{eff}} = 9,72 \mu_B$. Uma discussão sobre estes resultados será apresentada no capítulo 6. Nas figuras 5.5.4 e 5.5.5 apresentamos os resultados das medidas de $M(T)|_H$. Podem ser

observadas nas figuras 5.5.4 (a) a magnetização remanente após da medida com campo aplicado de 100 kOe, e (b) resfriando a amostra com campo magnético aplicado de 100 Oe. Neste caso pode ser observada a saturação na curva da magnetização remanente para baixas temperaturas (vide figura 5.5.4 (a)). O mesmo acontece com a curva de FC com 100 Oe (vide fig. 5.5.4 (b)). Na figura 5.5.4 (d) pode ser observado o comportamento da magnetização da amostra quando é medida esquentando e resfriando com campo magnético aplicado de 1 kOe. As duas curvas apresentam um comportamento diferente para baixa temperatura, a magnetização cresce para temperaturas baixas, e não satura para a temperatura mais baixa medida. Enquanto que a magnetização na medida realizada quando a amostra é resfriando, $M(T)$ satura para um valor de $M(T)$ mais baixo. A discussão sobre este comportamento será apresentada no próximo capítulo. Na figura 5.5.4 (c) pode ser observado o comportamento da magnetização quando a amostra é resfriada com campo magnético de 100 Oe. Para baixas temperaturas, $T < T_M$, as medidas são realizadas subindo e descendo a temperatura, em três faixas diferentes: $3,8K < T < 6K$, $3,8K < T < 8K$, $3,8K < T < 12K$ e de $6K < T < 16K$. Acima de 16K a medida é realizada somente subindo a temperatura. Pode ser observado o comportamento da magnetização em cada um destes ciclos de medida, que aparentemente não é típico de um ferromagneto, e sim de um sistema com magnetismo frustrado, já que a magnetização não satura para baixas temperaturas. Medidas de difração de nêutrons e de μ SR estão sendo realizadas para tirar uma conclusão em relação ao comportamento magnético destes compostos.

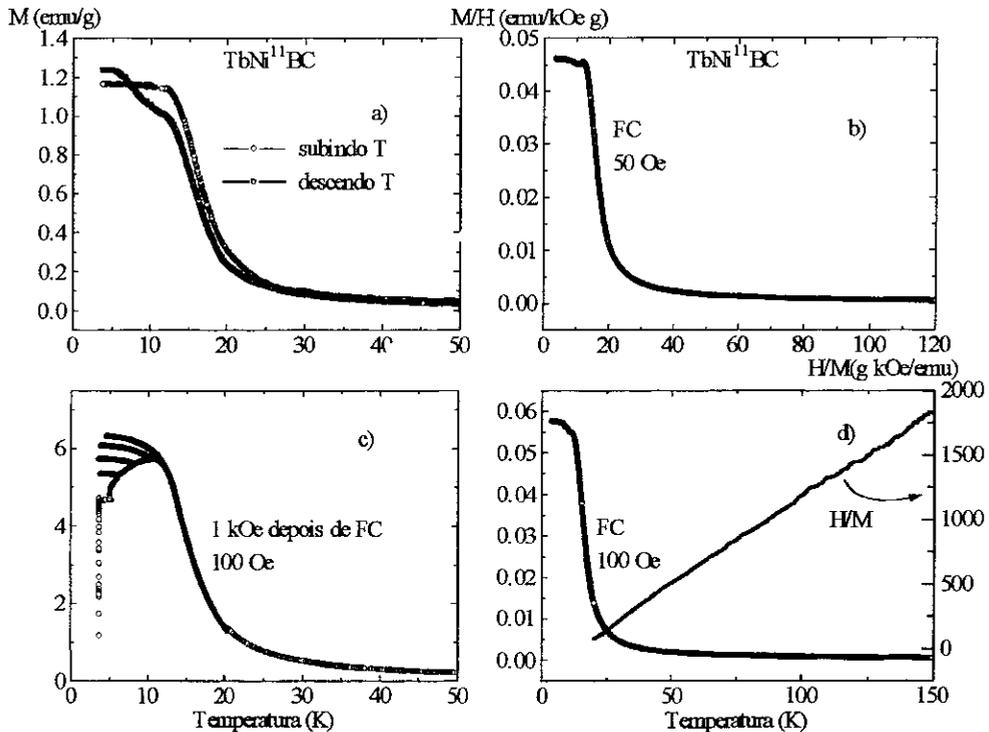


Figura 5.5.5 Medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra de $\text{TbNi}^{11}\text{BC}$ (D56): a) magnetização remanente subindo e descendo em temperatura, b) FC com 50 Oe de campo aplicado, c) resfriando a amostra com campo magnético (FC) com 100 Oe e aplicando campo de 1 kOe, realizando ciclos de subida e descida de temperatura para a região $T < T_M$ (similar a figura 5.5.4 (c)), d) FC com campo de 100 Oe; a linha vermelha é H/M .

No caso da amostra TbNiBC temos na figura 5.5.5 (a) as curvas de magnetização remanente resfriando e esquentando a amostra após ciclos de histerese abaixo da temperatura de ordem da amostra. Pode ser observado na curva da magnetização remanente aumentando temperatura, que abaixo de 5K a magnetização satura, e para $T > 5\text{K}$ a magnetização decresce inicialmente até 12K e em forma mais rápida para $T > 12\text{K}$. As duas curvas da magnetização remanente (subida e descida de temperatura) começam a se juntar em $\sim 25\text{K}$ (vide fig. 5.5.5(a)). Na figura 5.5.5(b) é apresentado o comportamento da magnetização FC em campo de 50 Oe. Finalmente (c) e (d) são similares ao comportamento do DyNiBC observado em 5.5.4(c) e 5.5.4(d). A discussão destes resultados será apresentada no capítulo 6.

Na amostra de GdNiBC (D30) foram realizadas medidas de magnetização com temperatura fixa em função do campo magnético $M(H) |_{T}$ em $T = 2\text{K}$ como mostrado na figura 5.5.6, onde

pode ser observado que a magnetização da amostra quase satura com 30 kOe, correspondendo ao valor de $M = 7,78 \mu_B$ que é comparável ao valor teórico da magnetização de saturação a $T = 0K$ ($m = gJ\mu_B$) do íon Gd^{+3} ($m = 7\mu_B$). Na amostra D30 foram feitas também medidas de $M(T)|_H$ entre $2K < T < 150K$ e para $H = 50$ Oe e 10 kOe. A fig. 5.5.7 apresenta os resultados para estas amostras, na forma normalizada M/H . Nestas curvas é de se esperar um comportamento tipo Curie-Weiss para $T > 20K$, porém existe uma anomalia na curva M/H que pode ser atribuída a uma impureza magnética. O valor do momento magnético efetivo (p_{eff}) do $GdNiBC$ (D30) é obtido a partir das medidas de $M(T)|_H$ pela relação linear entre $1/\chi_{DC}$ e T , $\chi_{DC} = M/H$. Pelo modelo Curie-Weiss ($\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p}$), χ_0 é uma constante que depende das impurezas e do diamagnetismo do porta-amostra, com campo aplicado de 10 kOe, resultando $p_{eff} = 7,7 \mu_B$ para a amostra de $GdNiBC$ (D30). O valor obtido aqui é próximo ao esperado para estes compostos já que o momento efetivo calculado do íon Gd^{+3} é $7,94 \mu_B$. A proximidade entre o valor calculado do p_{eff} de Gd^{+3} em relação ao valor da máxima magnetização em $M(H = 35$ Oe) significa que o campo de saturação do $GdNiBC$ é menor do que os dos outros compostos aqui estudados. A tabela 5.5.1 mostra os resultados obtidos nas medidas de magnetização nas amostras $ErNiBC$ (D07), $HoNiBC$ (A120), $DyNiBC$ (D55), $TbNiBC$ (D56) e $GdNiBC$ (D30).

composto	ErNiBC	HoNiBC	DyNiBC	TbNiBC	GdNiBC
gJ	9	10	9,9	9	7
Magnetização ($\mu_B/f. u.$)	6,37	6,33	7,60	6,79	7,78
$p_{eff}^{calc. ion R} (\mu_B)$	9,59	10,60	10,63	9,72	7,94
$p_{eff} (\mu_B/\text{átomo de R})$	-	-	10,1	9,1	7,7

Tabela 5.5.1 Valores da magnetização de saturação à $T = 0K$ $m = gJ\mu_B$ para os íons R^{+3} , magnetização de "saturação" (para o maior campo aplicado) obtido das medidas $M(H)|_T$, momento magnético efetivo teórico p_{eff}^{cal} dos íons R^{+3} , e p_{eff} obtido através da relação de Curie-Weiss das medidas e $M(T)|_H$ nas amostras RNiBC.

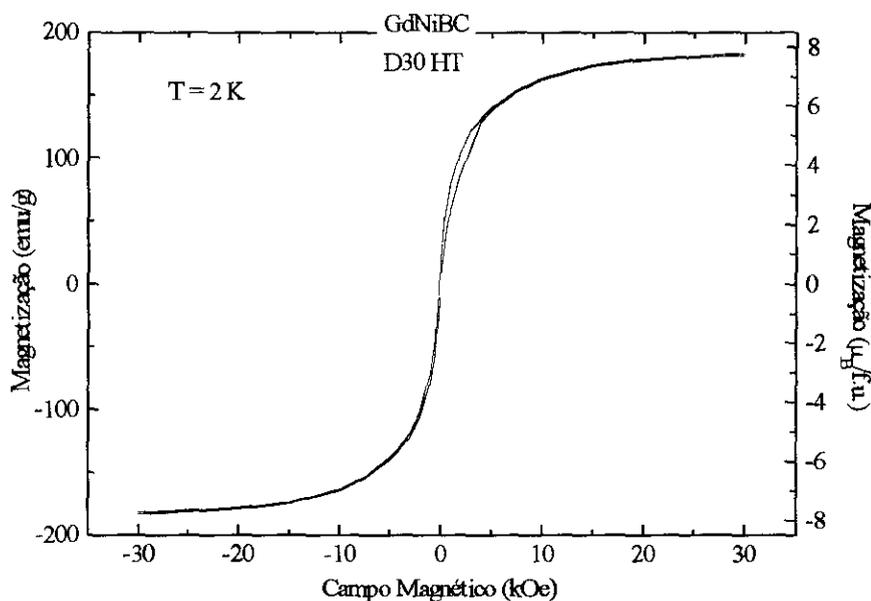


Figura 5.5.6 Ciclo de histerese da amostra GdNiBC (D30) onde pode ser observado que em $H = 30$ kOe a magnetização quase satura.

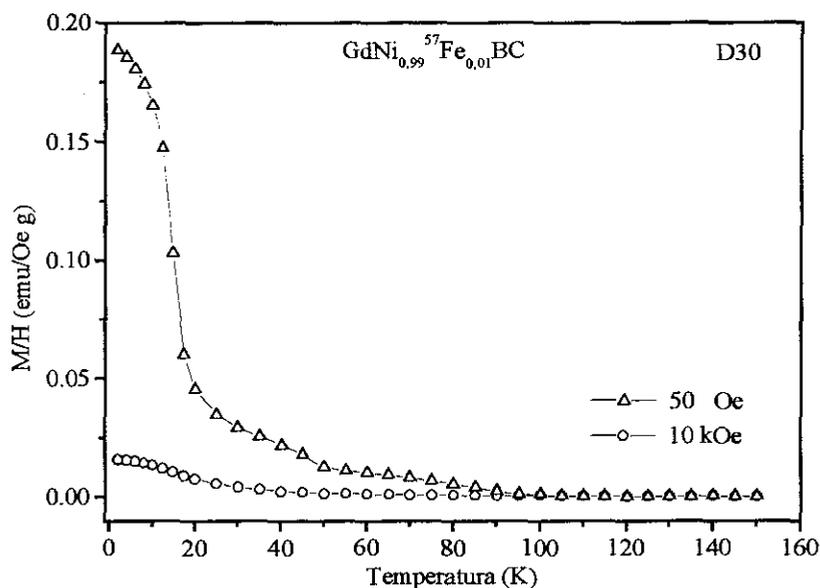


Figura 5.5.7 M/H em função da temperatura, para diferentes campos aplicados, na amostra GdNiBC (D30).

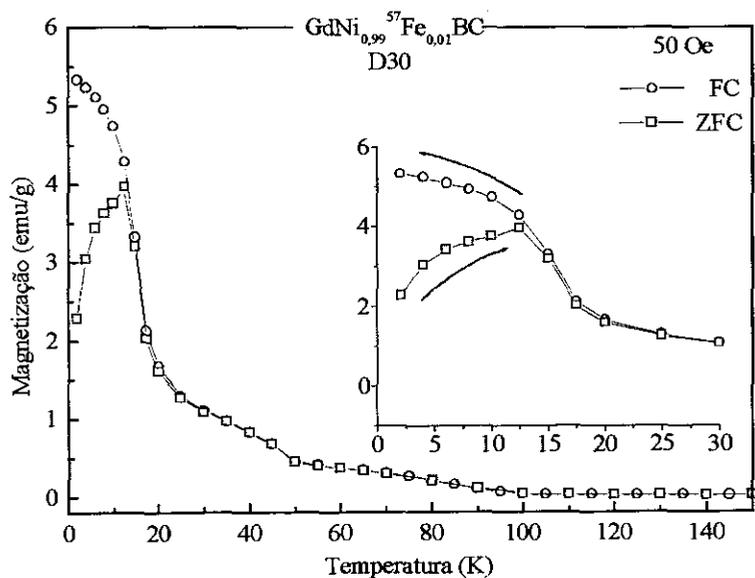


Figura 5.5.8 Medidas de Magnetização ZFC e FC na amostra de GdNiBC (D30), onde é observada uma separação destas curvas em $T \sim 25\text{K}$.

Apresentamos também na fig. 5.5.8 o comportamento da magnetização em função da temperatura para o menor campo aplicado, quando a amostra de GdNiBC é resfriada sem campo (ZFC) e em presença de campo magnético (FC). Comparando as medidas com campo aplicado de 50 Oe com aquelas sem campo (ZFC e FC) observamos que as curvas se separam

a temperatura de $T \sim 25\text{K}$ e para temperaturas mais baixas a curva ZFC cresce até um valor de $M(T)|_H \sim 5,5 \text{ emu/g}$ em $T \sim 2\text{K}$. A curva ZFC cresce um pouco até $T \sim 13\text{K}$, e diminui até $M(T)|_H \sim 2,3 \text{ emu/g}$ à $T \sim 2\text{K}$. Para temperaturas altas as duas curvas coincidem como esperado, uma vez que nesta faixa de temperatura a amostra D30 é paramagnética. Este comportamento é similar ao dos compostos DyNiBC e TbNiBC vide figs. 5.5.4 e 5.5.5.

Nos compostos, como os de fase tetragonal, existe uma direção preferencial de crescimento dos cristalitos durante a fusão dando uma certa textura às amostras. Isto ocorre devido ao gradiente térmico axial ao qual as amostras são submetidas ao serem fundidas no forno a arco. As medidas de magnetização e magneto-resistência evidenciam esta textura. A figura 5.5.9 mostra as curvas de magnetização das amostras ErNiBC (D07) e HoNiBC (A120) para a amostra em uma direção arbitrária em relação a posição inicial. Estas medidas foram feitas num pequeno paralelepípedo de amostra cortado para medir resistividade e magneto-resistência. A amostra foi fixada ao porta-amostra com cola do tipo *Super Bonder*, e foi marcada numa face a fim de definir duas orientações com relação ao campo magnético. A diferença no valor da magnetização nestes dois casos é de cerca de 20% para o maior valor de campo aplicado.

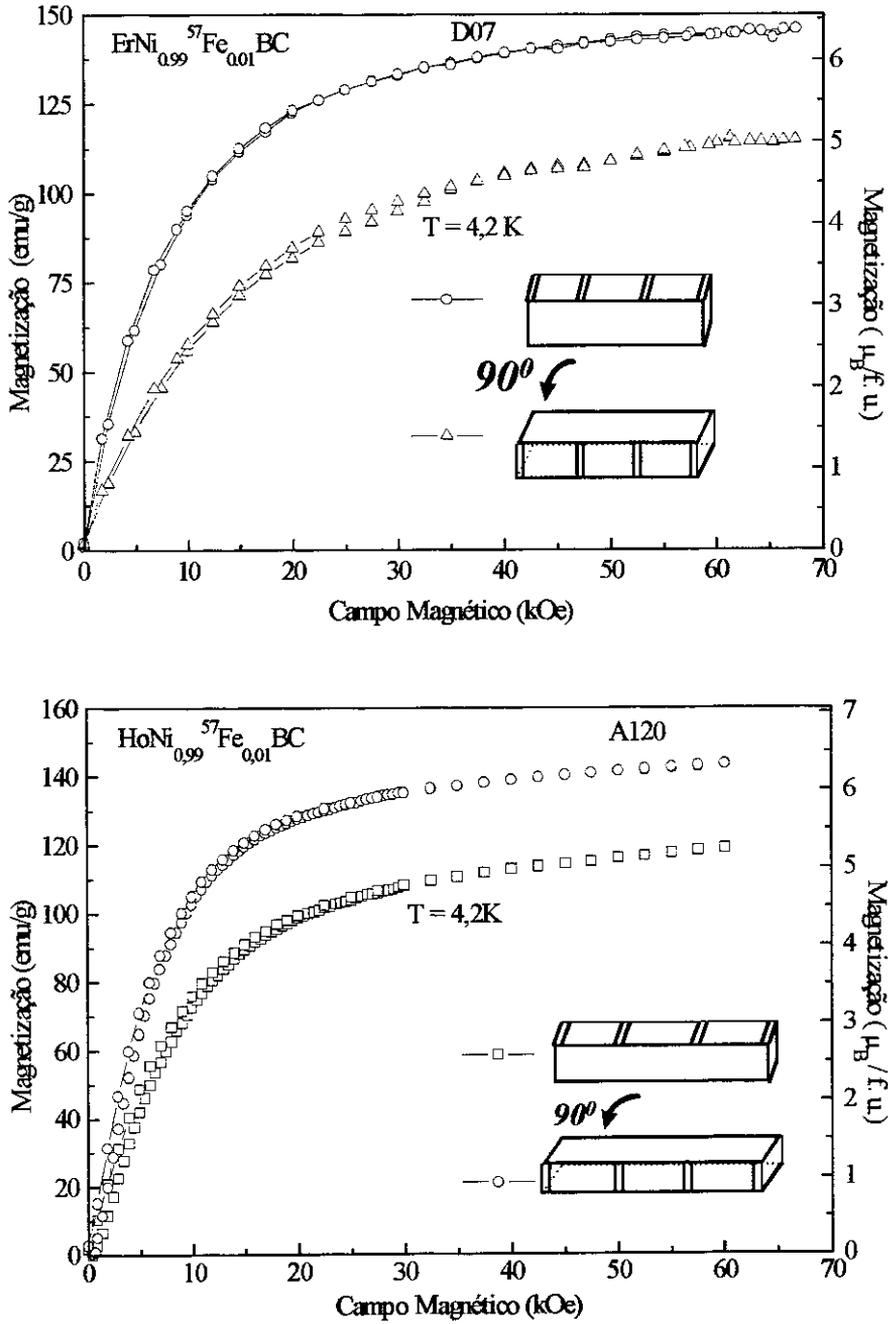


Figura 5.5.9 Magnetização em função do campo magnético aplicado, a $T = 4.2 \text{ K}$, nas amostras ErNiBC (D07) e HoNiBC (A120) para duas orientações diferentes da amostra, em relação a direção do campo magnético.

5.6 Medidas de magneto-resistência

As medidas de magneto-resistência foram feitas tanto em função do campo, com a amostra a temperatura fixa ($R(H)|_T$), como em função da temperatura, para campo fixo ($R(T)|_H$). As medidas realizadas $R(T)|_H$ foram feitas esfriando as amostras, com e sem campo (FC e ZFC), para campos magnéticos entre $1 \text{ kOe} < H < 75 \text{ kOe}$. As medidas $R(H)|_T$ foram feitas para as temperaturas entre $1,6\text{K} < T < 50,0 \text{ K}$. No caso das amostras ErNiBC (D07) e HoNiBC (A120), foram feitas medidas para duas orientações diferentes das amostras em relação ao campo magnético aplicado. Em nossos resultados das medidas de magneto-resistência em função do campo magnético aplicado, para várias temperaturas, os valores da magneto-resistência são apresentados em porcentagem relativa ao valor da mesma sem campo.

As medições em cada uma das amostras são como segue:

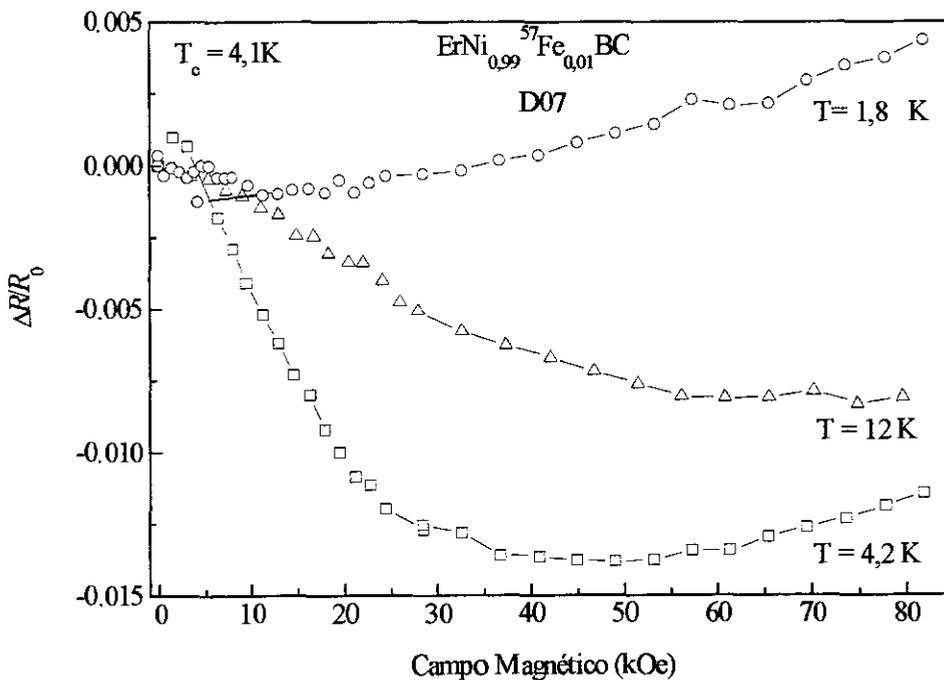


Figura 5.6.1 Isotermas da magneto-resistência em função do campo aplicado na amostra ErNiBC (D07).

Para amostra de ErNiBC (D07) foram escolhidas três temperaturas de medida: abaixo de T_c , ($1,8K < T_c$), próxima a temperatura de transição ($4,2K \sim T_c$) e acima da temperatura de transição ($12K > T_c$). Como é mostrado na figura 5.6.1 para $T = 1,8K$ a magneto-resistência apresenta uma pequena redução, da ordem de $\sim -0,1\%$, até um campo de 15 kOe, a partir do qual a magneto-resistência começa a aumentar, e para um campo de 60 kOe este aumento é $\sim 0,2\%$. A 4,2K a redução da magneto-resistência na presença de campo é um pouco maior, $\sim -0,8\%$ a 60 kOe. Em 12K, a resistividade diminui continuamente com campo até $\sim -1,3\%$ em 60 kOe.

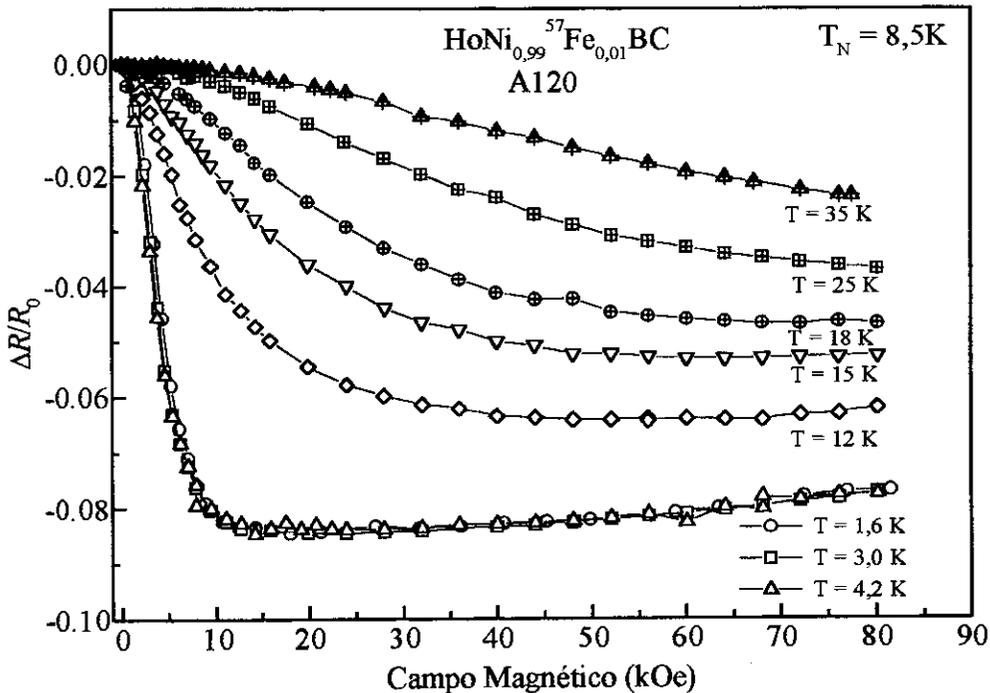


Figura 5.6.2 Isotermas da magneto-resistência em função do campo magnético aplicado amostra A120 (HoNiBC)

A fig. 5.6.2 apresenta as curvas $R(H)|_T$ para a amostra de HoNiBC (A120) com comportamentos diferentes para $T < T_N$ e $T > T_N$. A redução no valor da magneto-resistência em função do campo aplicado ($R(H)|_{T < T_M}$), para temperaturas abaixo da transição magnética do composto é rápida, diminuindo até $\sim 8\%$ com 10 kOe e com leve aumento para

$H > 10$ kOe. Nas isotermas de magneto-resistência em função do campo, com $T > T_N = 9,8$ K, o efeito do campo magnético aplicado é a redução no valor da magneto-resistência. Este efeito, no entanto, é menor do que o efeito do campo para $T < T_N$. A magneto-resistência em $T = 12$ K, $H = 60$ kOe está diminuída em aproximadamente -8%, a $T = 15$ K, $\sim -5\%$, a $T = 18$ K, $\sim -4\%$, a $T = 25$ K, $\sim -3\%$ e a $T = 35$ K, $\sim -2.3\%$. Com o aumento da temperatura, a forma da curva da magneto-resistência em função do campo se modifica, sendo quase linear em $T = 35$ K.

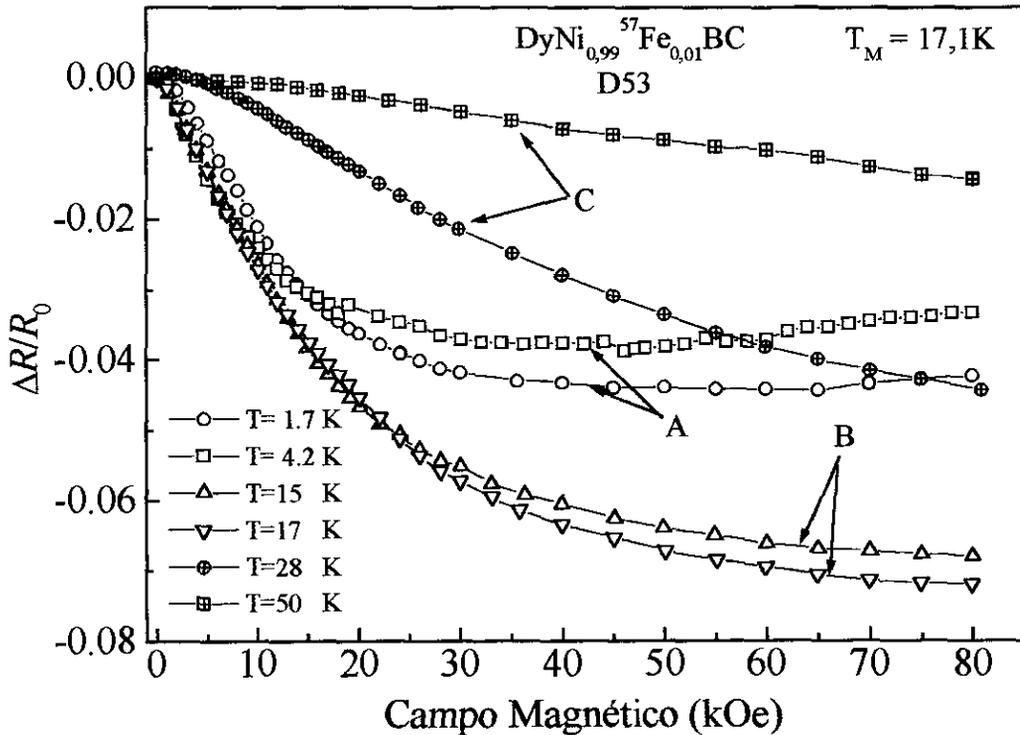


Figura 5.6.3 Isotermas da magneto-resistência em função do campo para várias temperaturas, na amostra DyNiBC (D53).

Nos compostos de DyNiBC (D53) e TbNiBC (D24), para os quais foram realizadas medidas em várias temperaturas, o comportamento das isotermas da magneto-resistência pode ser dividido em três regimes diferentes. O regime A para $T \ll T_M$, o regime B com $T_M < T < T_2$ e o regime C para $T > T_2$. Na amostra de DyNiBC temos que a redução da magneto-resistência no regime A é pequena (vide fig. 5.6.3): a $T = 1,6$ K e $T = 4,2$ K a magneto-resistência se reduz

em $\sim 4\%$ para o valor máximo do campo magnético 80 kOe. Na região B, $15\text{K} \leq T \leq 17\text{K}$, ou seja, próximo e na temperatura de transição ($T = 17\text{K}$), a redução é de quase 8%, e acima da temperatura de transição, ou seja na região C, o comportamento da magneto-resistência em função do campo começa a ser quase linear, e a redução em $T = 28\text{K}$ é de aproximadamente 4%, e $\sim 2\%$ para $T = 50\text{K}$.

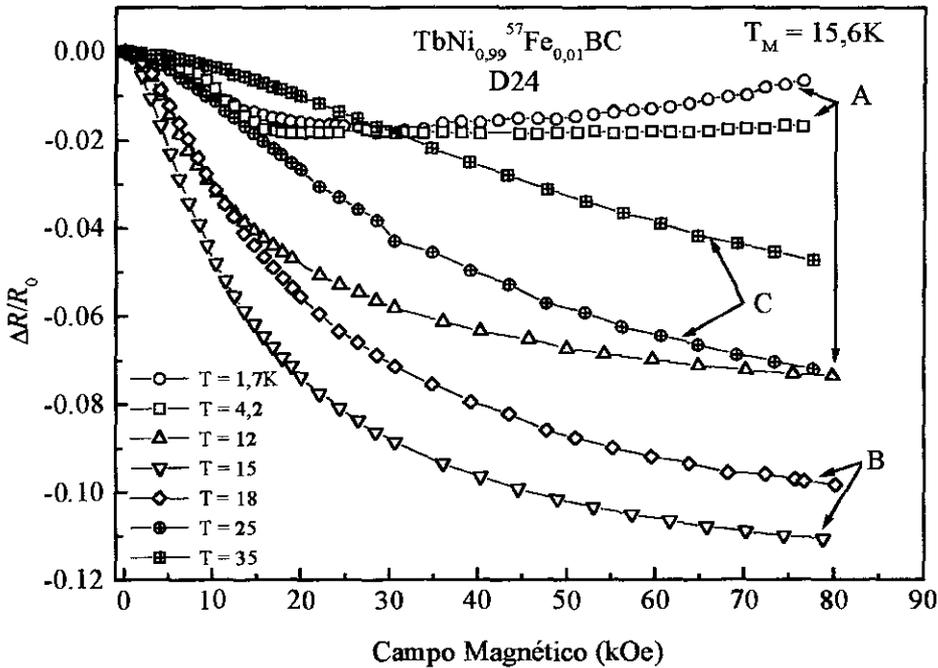


Figura 5.6.4 Isotermas da magneto-resistência em função do campo magnético aplicado, na amostra TbNiBC (D24).

Para o composto de TbNiBC (D24), as isotermas da magneto-resistência em função do campo magnético têm um comportamento parecido àquele observado na amostra DyNiBC (D53) vide fig. 5.6.4. No regime A, para as isotermas de $T = 1,7\text{K}$ e $T = 4,2\text{K}$ a magneto-resistência diminui rapidamente, $\sim 2\%$, até $H = 15\text{ kOe}$. Em $H = 80\text{ kOe}$ a MR é maior para $T = 4,2\text{K}$ que para $T = 1,7\text{K}$. No regime B pode-se observar o seguinte: em $T = 12\text{K}$ a resistividade diminui continuamente até 7% a 80 kOe. Em $T = 15\text{K}$ a resistividade diminui em 11% a 80 kOe. No regime C, acima de T_M ($T_M \sim 15\text{K}$), em $T = 18\text{K}$ a queda da resistividade é de 10%. Para

$T = 25\text{K}$ a resistividade decresce continuamente até cerca de $\sim 7\%$, e para $T = 35\text{K}$ também decresce $\sim 4\%$ a $H = 80\text{ kOe}$.

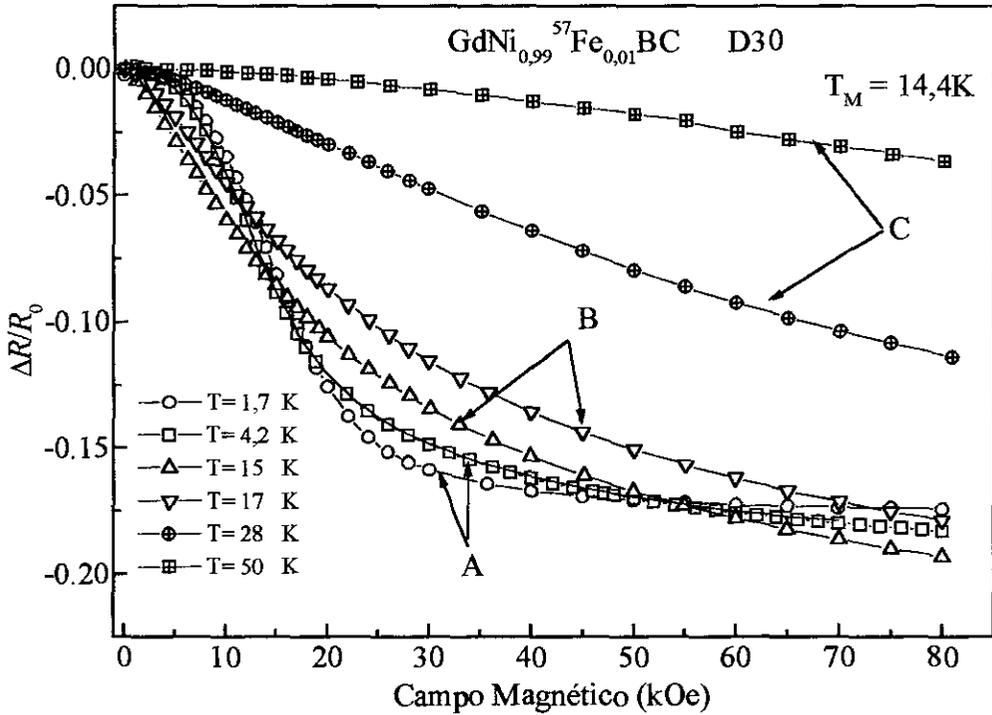


Figura 5.6.5 Isotermas da magneto-resistência no composto GdNiBC (D30) em função do campo magnético aplicado

O composto com GdNiBC (D30) apresenta um comportamento diferente ao observado nas amostras de Tb (D24) e DyNiBC (D53) sendo possível distinguir principalmente os regimes A e C. No regime A existe uma diminuição muito rápida da magneto-resistência, 10% em 15 kOe, nas isotermas para $T < T_M$, e para $H > 15\text{ kOe}$, a magneto-resistência diminui mais suavemente até 19% em 80 kOe nas isotermas a $T = 1,7\text{K}$ e $T = 4,2\text{K}$. A isoterma de $T = 15\text{K}$, apresenta uma diminuição até 18%, para um campo de 80 kOe. Para as isotermas com $T > 15\text{K}$ a forma da curva começa a variar, com a magneto-resistência diminuindo linearmente. Assim, na isoterma a $T = 17\text{K}$, o valor da magneto-resistência em $H = 80\text{ kOe}$ apresenta uma redução de 18%. Já no regime C ocorre o seguinte: O comportamento da isoterma a $T = 28\text{K}$

é quase linear e em $H = 80$ kOe a redução é de apenas 11%. Para $T = 50$ K, a redução a $H = 80$ kOe é de $\sim 2\%$. A figura 5.6.5 mostra as isotermas medidas para o composto de GdNiBC.

Portanto $R(H)|_T$ nos compostos RNiBC apresenta um comportamento que, apesar de ter características semelhantes, depende do elemento de terra rara. No capítulo 6 analisaremos os resultados destas medidas.

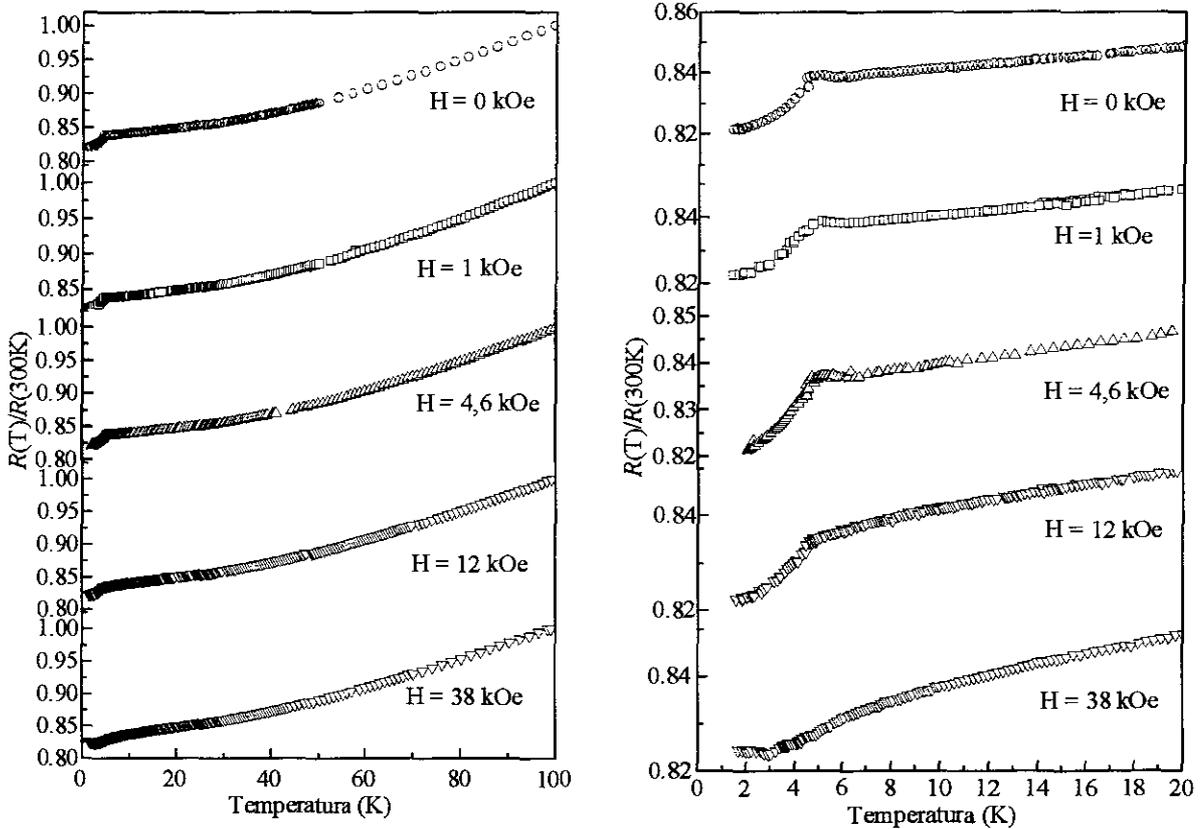


Figura 5.6.6 Resistividade sem campo e magneto-resistência em função da temperatura para valores de campo aplicado entre $1 \text{ kOe} \leq H \leq 38 \text{ kOe}$, na amostra ErNiBC (D07).

A figura 5.6.6 apresenta as curvas da magneto-resistência em função da temperatura para diversos valores de campo magnético H na amostra ErNiBC (D07), a aplicação de campo magnético produz uma atenuação no pico da transição magnética observada na medida de resistividade sem campo de maneira que, com a aplicação do campo magnético o pico da magneto-resistência vai se alargando. O alargamento do pico é mais notável para $H \geq 12 \text{ kOe}$. O efeito do campo magnético sobre a concavidade que aparece na curva da resistividade sem campo, é de um aumento do raio de curvatura. Este aumento é progressivo até o máximo valor de campo aplicado, $H = 38 \text{ kOe}$, mas a concavidade não desaparece completamente.

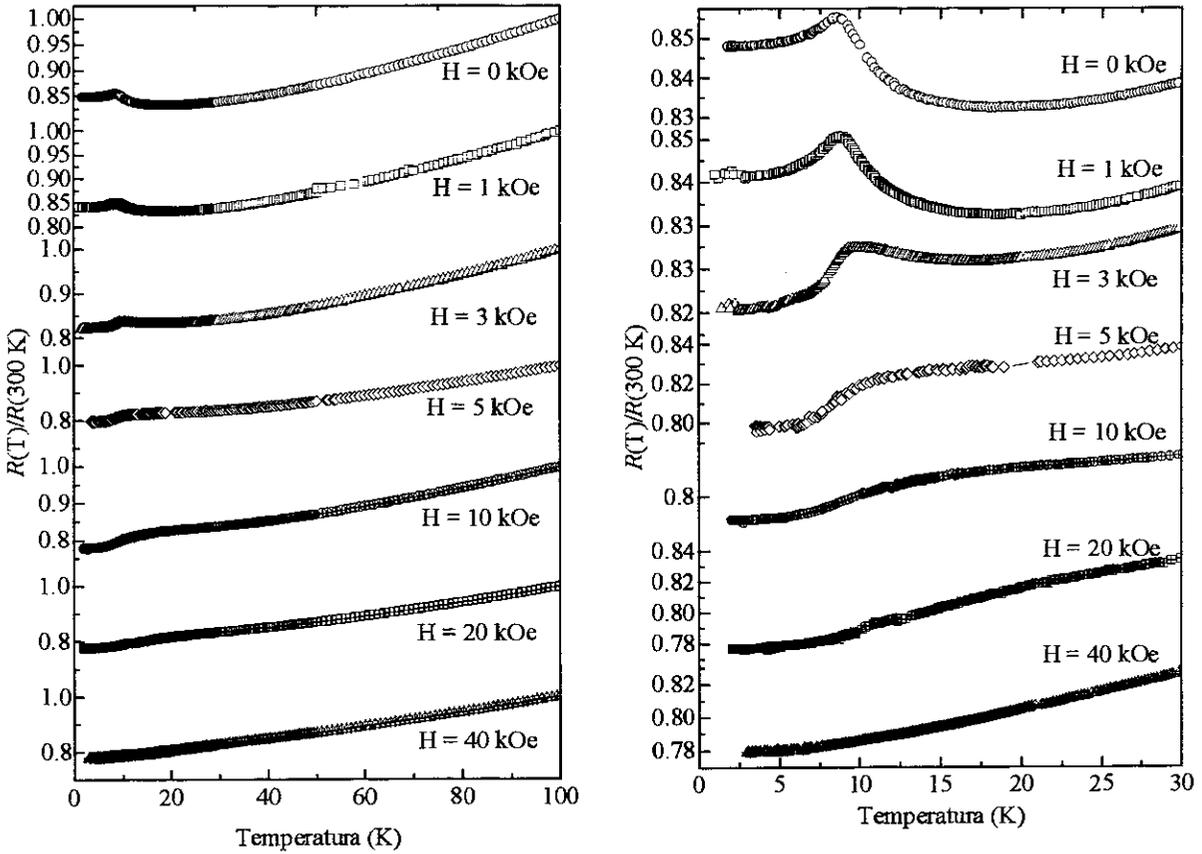


Figura 5.6.7 Resistividade sem campo e $R(T)|_H$ para vários valores de campo aplicado na amostra de HoNiBC (A120).

A amostra de Ho apresenta, em todas as curvas de $R(T)|_H$, uma redução do valor da magneto-resistência a $T = 1,8\text{K}$ (a temperatura mais baixa em que foram realizadas as medidas), (vide fig. 5.6.7). Também, como na amostra de ErNiBC (D07), existe um alargamento do pico da transição ($T_M = 9,8\text{K}$) nas curvas da $R(T)|_H$ induzido pelo campo magnético aplicado, a transição praticamente desaparece com $H = 20\text{ kOe}$. Outro efeito do campo magnético aplicado na amostra é a atenuação da concavidade na curva da magneto-resistência, para $T \geq T_M$. Esta concavidade começa alargar-se até desaparecer com campos $H \geq 20\text{ kOe}$.

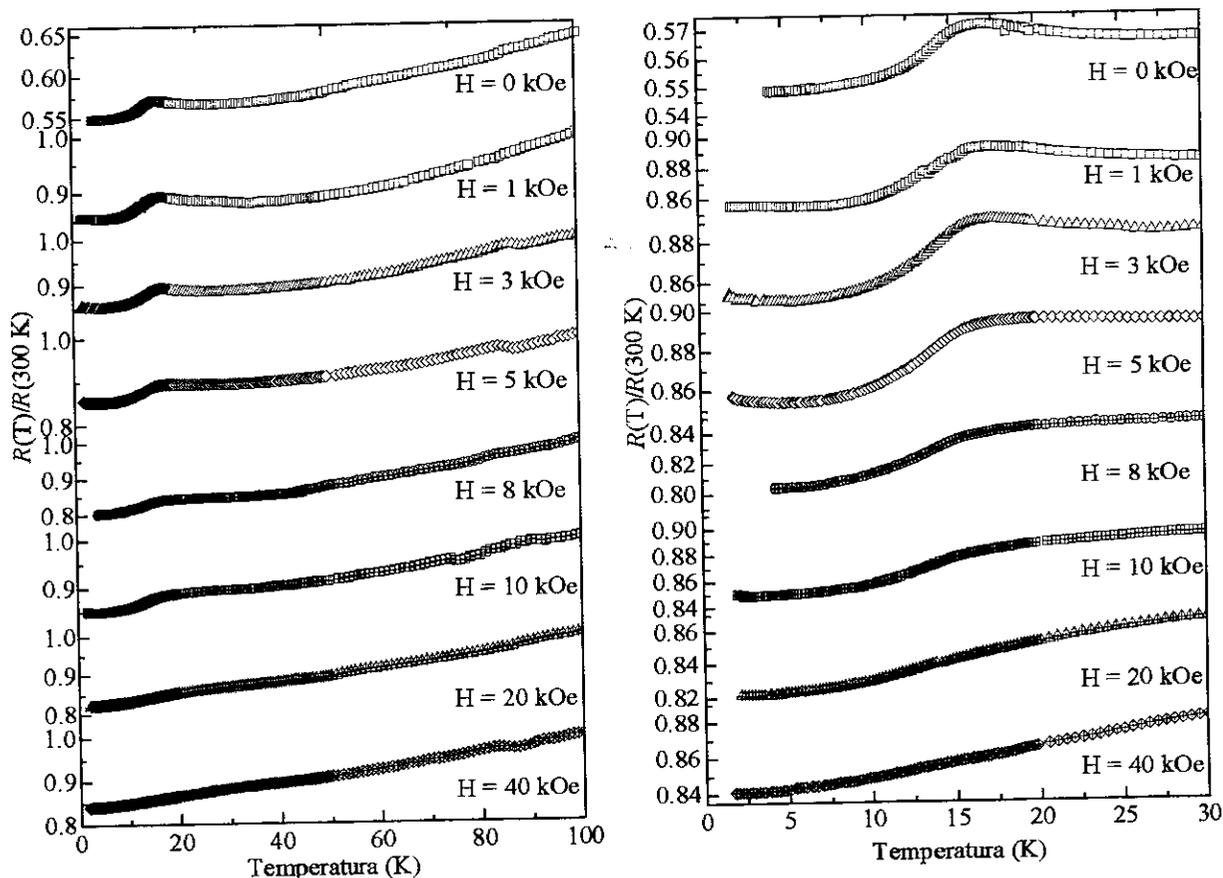


Figura 5.6.8 Resistividade sem campo e magneto-resistência em função da temperatura para campos magnéticos entre $1 \text{ kOe} \leq H \leq 40 \text{ kOe}$ no composto DyNiBC (D53).

O composto com DyNiBC (D53) apresenta um comportamento parecido ao do composto com Ho, nas medidas da $R(T)|_H$ para diferentes campos magnéticos aplicados, na faixa de $1 \text{ kOe} \leq H \leq 40 \text{ kOe}$, como pode ser visto na fig. 5.6.8. Aparentemente um resultado anômalo é obtido nesta amostra, já que o valor da magneto-resistência para temperatura baixa não diminui ao aumentar o valor do campo aplicado. Para $H = 3 \text{ kOe}$ parece haver uma indicação de um aumento na magneto-resistência para $T < 8 \text{ K}$. Tivemos vários problemas a instalação desta amostra no porta-amostras, uma vez que o campo aplicado produz um torque de grande intensidade sobre ela como produto da interação do campo com os momentos magnéticos dos cristais do composto DyNiBC. Isto, em alguns casos, provocou o descolamento da amostra do porta-amostras, de modo que os contatos elétricos tiveram que ser refeitos, o que

necessariamente produz uma mudança na resistividade medida. Nesta amostra, DyNiBC (D53), a concavidade na curva da magneto-resistência para temperatura acima da temperatura de transição para campo zero é de menor amplitude, comparada com da amostra HoNiBC (A120), e na presença de campo esta concavidade começa a alargar-se e diminuir de amplitude, até desaparecer com um campo de $H = 40$ kOe.

Foram realizadas medidas de magneto-resistência em função da temperatura em duas amostras de TbNiBC, A130 e D24, os resultados destas medições são apresentados nas figuras 5.6.9 e 5.6.10, respectivamente. A análise dos dados experimentais da magneto-resistência, baseado no modelo de espalhamento por ondas de spin, foi realizado na amostra D24 devido a sua melhor qualidade. O comportamento da $R(T)|_H$ é parecido com o da amostra de DyNiBC (D53).

Na amostra D24 foram feitas as medidas da magneto-resistência em função da temperatura entre $2K \leq T \leq 15K$, que é a região abaixo da temperatura de transição ($T_M \sim 15K$), e o comportamento esperado para as curvas de $R(T)|_H$ acima desta temperatura não é diferente ao da amostra A130. A resistividade sem campo magnético foi medida na faixa entre $2K \leq T \leq 300K$ (vide fig. 5.3.1). O comportamento da magneto-resistência na amostra D24, mostra como a transição magnética em $H = 0$ kOe, diminui de amplitude até desaparecer em $H \geq 40$ kOe. O efeito de campos altos será discutido no próximo capítulo.

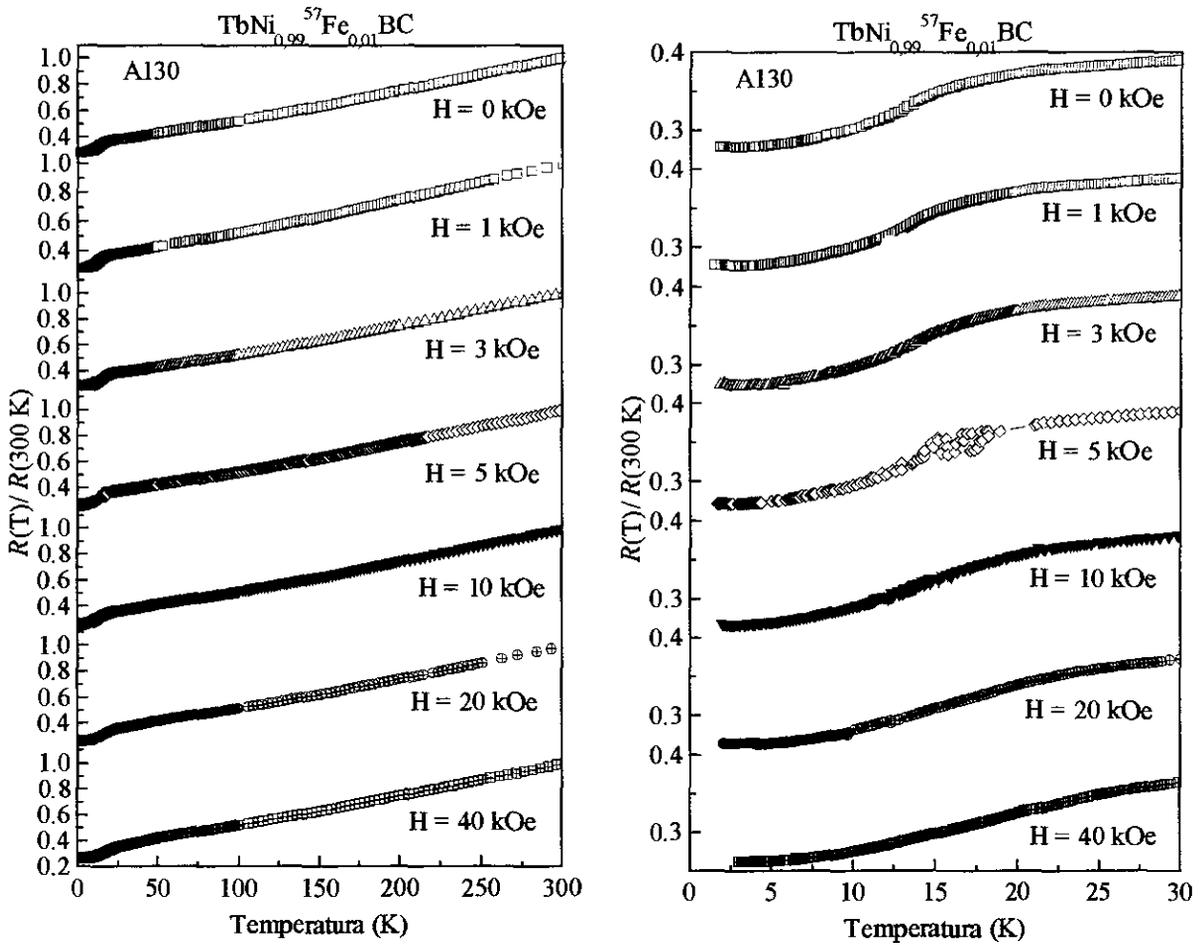


Figura 5.6.9 Resistividade sem campo e $R(T)|_H$ para campos magnéticos entre $1\text{ kOe} \leq H \leq 40\text{ kOe}$, na amostra de TbNiBC (A130).

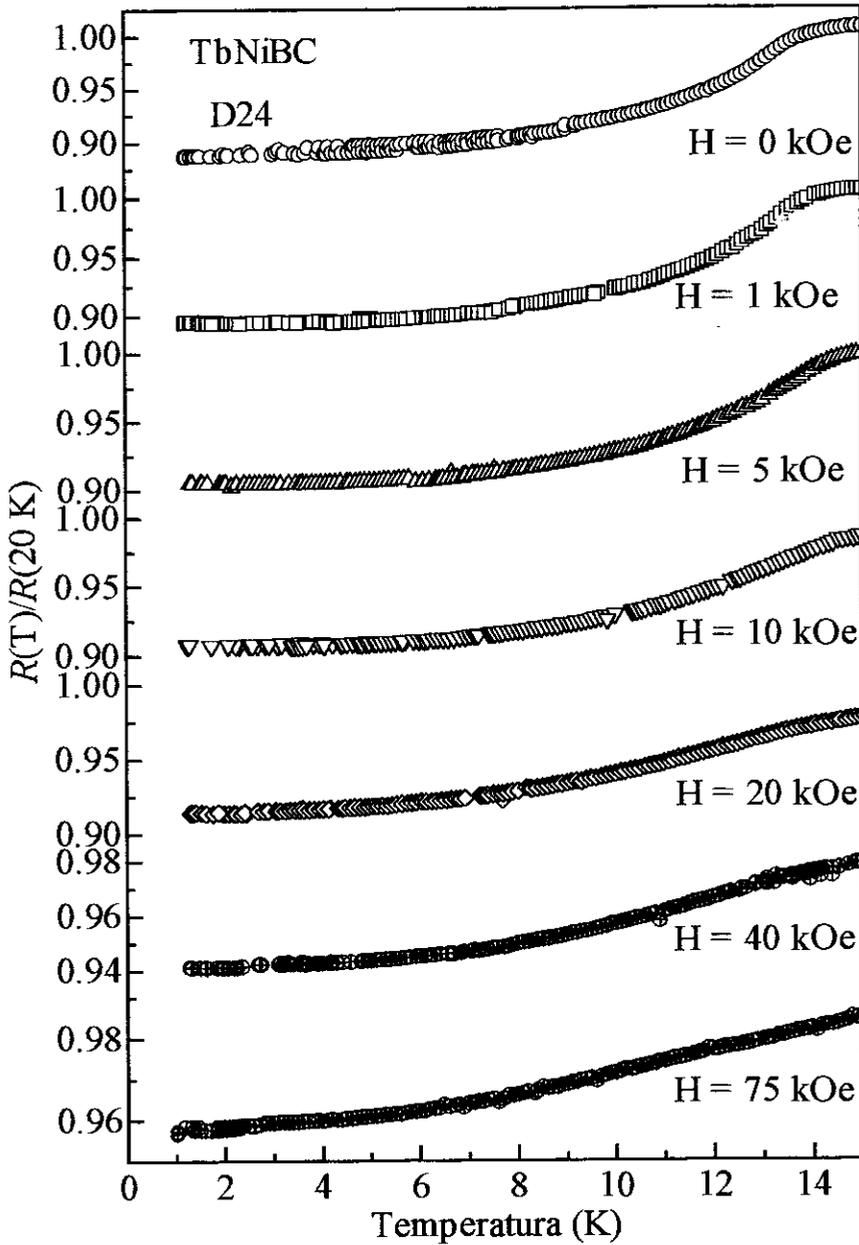


Figura 5.6.10 Resistividade sem campo magnético e magneto-resistência em função da temperatura para campos magnéticos na faixa de $1\text{ kOe} \leq H \leq 75\text{ kOe}$, na amostra TbNiBC (D24). Os dados são apresentados até $T = 15\text{ K}$, pois as medidas foram feitas só na região abaixo da transição magnética ($T_M \sim 15\text{ K}$).

A figura 5.6.11 apresenta resultados das medidas da magneto-resistência em função da temperatura da amostra GdNiBC (D30) para campos aplicados entre $1 \text{ kOe} \leq H \leq 40 \text{ kOe}$.

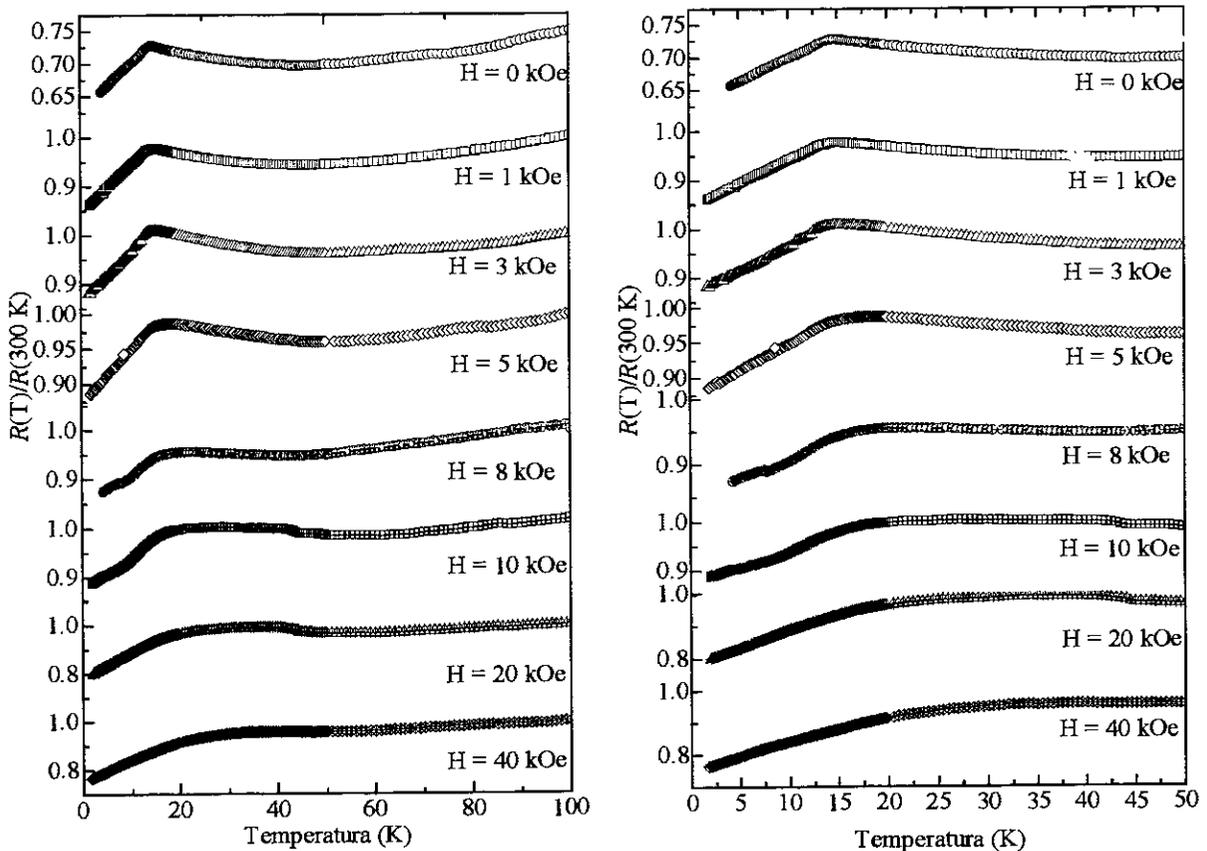


Figura 5.6.11 Resultados nas medidas da magneto-resistência em função da temperatura para campos aplicados na faixa de $1 \text{ kOe} \leq H \leq 40 \text{ kOe}$ e também a resistividade sem campo magnético na amostra GdNiBC (D30).

O comportamento da magneto-resistência da amostra GdNiBC (D30) apresenta algumas diferenças em relação às outras terras raras refletindo uma menor influência do campo magnético no comportamento das curvas da $R(T)|_H$. Assim, o pico da transição alarga-se, como nas amostras anteriores, mas não desaparece completamente para um campo de 40 kOe, e também não desaparece a concavidade para temperaturas $T \geq T_M$. O comportamento linear de $R(T)|_H$ para $2\text{K} \leq T \leq T_M$, será discutido no capítulo 6.

Para examinar o comportamento das amostras para diferentes orientações do campo magnético aplicado, foram realizadas medidas de $R(T)|_H$ e $R(H)|_T$ nas amostras de HoNiBC (A120) e ErNiBC (D07). Primeiro fizemos estas medidas colocando as amostras em uma orientação em relação ao campo magnético. Depois as rodamos 90° para fazer as medidas em outra orientação. No caso das medidas de $R(H)|_T$ a $T = 4,2$ K, para a amostra de ErNiBC as curvas entre $0 \leq H \leq 10$ kOe coincidem e a partir de $H = 10$ kOe se separam (vide fig. 5.6.12). No caso da amostra de Ho, as duas curvas apresentam uma separação já para campos baixos.

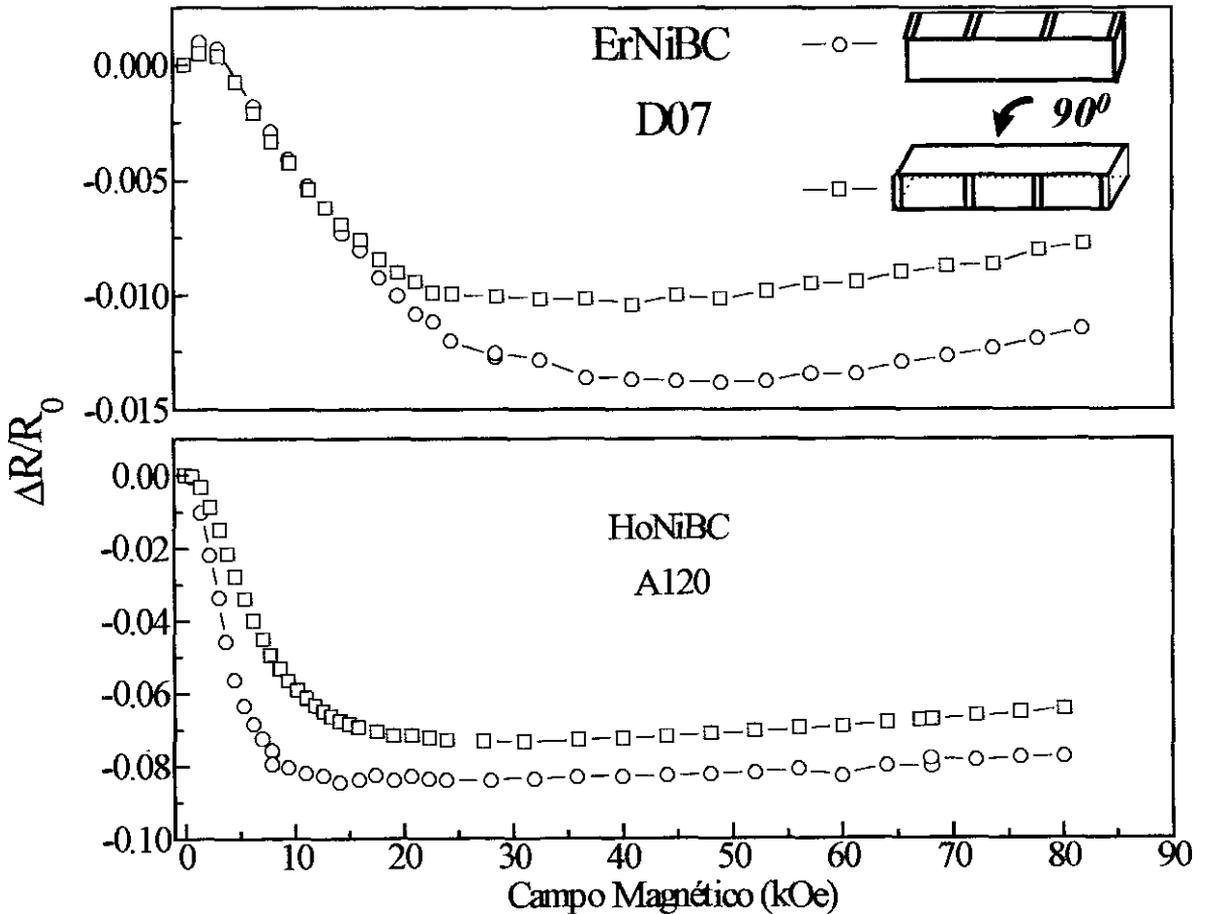


Figura 5.6.12 Magneto-resistência em função do campo magnético aplicado a $T = 4,2$ K nas amostras com ErNiBC (D07) acima e HoNiBC (A120) em baixo, para diferentes orientações em relação ao campo magnético.

No caso da medida realizada, fixando o campo em $H = 5$ kOe e medindo a magneto-resistência em função da temperatura, os resultados na amostra ErNiBC (D07) apresentam diferenças na região próxima à transição entre as medidas realizadas nas duas orientações da amostra. A diferença de uma medida para outra, está no pico da transição. Para uma posição da amostra em relação ao campo magnético aplicado o pico é mais estreito que para a outra posição. A figura 5.6.13 apresenta os resultados destas medidas.

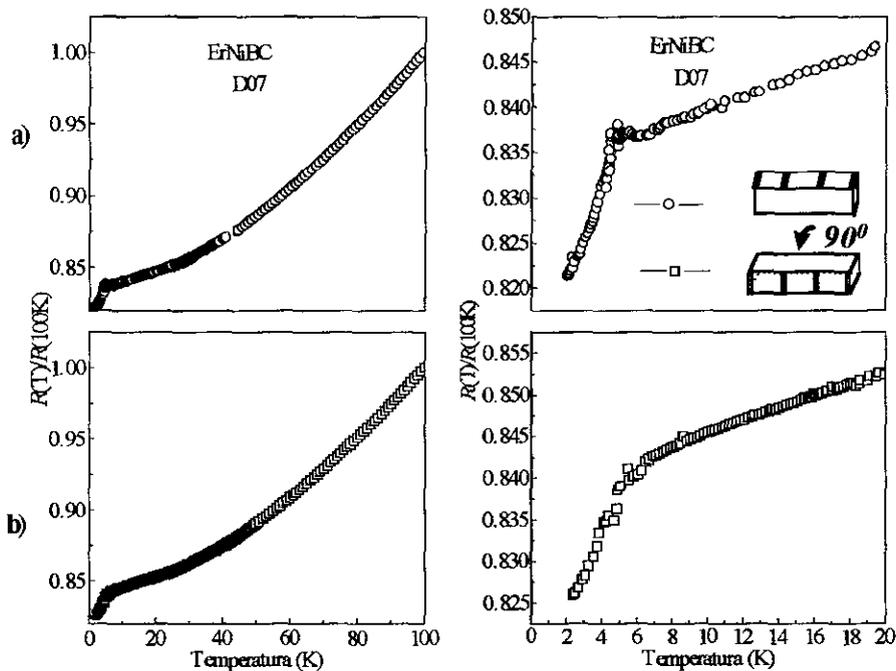


Figura 5.6.13 magneto-resistência em função da temperatura na amostra de ErNiBC (D07) para duas orientações, (a) e (b), em relação ao campo magnético. O campo aplicado é $H = 5$ kOe.

5.7 Medidas de Difração de Nêutrons e Espectroscopia Mössbauer

Medidas de difração de nêutrons foram feitas nas amostras DyNiBC (D55) e TbNiBC (D56) (usando ^{11}B) por J. Lynn, do National Institute of Standards and Technology (NIST), Estados Unidos. Foi necessário preparar duas gramas de cada amostra. As amostras em pó foram medidas, na faixa de temperatura entre $1,4\text{K} \leq T \leq 30\text{K}$, sem aplicação de campo magnético. O refinamento das medidas a 4,2K mostram que os picos magnéticos são compatíveis com a

estrutura conhecida do LuNiBC, confirmando a nossa análise de difração de raios X. Estas medidas confirmam a fase única cristalográfica dos dois compostos.

Os espectros de difração de nêutrons das duas amostras mostraram a presença de picos antiferromagnéticos e também ferromagnéticos. Por medida da intensidade destes picos em função da temperatura foi determinada a temperatura da transição ferromagnética no TbNiBC ($T_C = 17\text{K}$) e antiferromagnética ($T_{AF \rightarrow F} = 12\text{K}$). Na amostra de DyNiBC foram encontradas também duas transições: ferromagnética ($T_C = 17\text{K}$) e antiferromagnética ($T_{AF \rightarrow F} = 13\text{K}$). Além disso, foram encontrados outros picos “adicionais” acima da temperatura de ordem no Tb, para baixo ângulo de espalhamento. Estes picos estão associados com correlações magnéticas entre os momentos das terras raras, acima da temperatura de transição. Para estudar estes picos “adicionais”, foram realizadas medidas até 25K e 30K onde ainda há presença destes picos. Os picos observados para baixo ângulo e aqueles “adicionais”, que aparecem acima da temperatura de transição, estão associados com a fase ferromagnética que é a fase dominante nos dois compostos (~ 80%).

Os resultados de medidas de espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe em função da temperatura, realizadas na outra amostra de TbNiBC (D24), permitiram observar um campo hiperfino no sítio do Ni(^{57}Fe), que aparece na faixa da temperatura entre $11\text{K} < T < 21\text{K}$. Este campo hiperfino observado provém dos momentos magnéticos dos íons de Tb mais próximos ao sítio do Ni(^{57}Fe). Isto indica que nesta faixa de temperatura os momentos do Tb produzem um campo resultante não nulo. De acordo com a simetria do sítio do Ni(^{57}Fe), isto indica que os momentos do Tb formam uma estrutura magnética não antiferromagnética colinear, onde o campo resultante no sítio do Ni(^{57}Fe) não é nulo.

A Tabela 5.7.1 apresenta os resultados obtidos em nossas amostras. A temperatura da transição magnética obtida das medidas de resistividade e susceptibilidade em função da temperatura, é a que corresponde ao valor máximo no pico da transição, que é obtido da condição $dR(T)/dT = 0$.

Composto	a (Å)	c (Å)	T_M^R (K)	T_M^S (K)	B_{hf} (Mössbauer)	θ_P (K)
YNiBC (A105)	3,5755	7,5676	-	-	-	-
ErNiBC (D07)	3,539	7,5482	4,5	4,7	sim	8,4
HoNiBC (A120)	3,5547	7,5307	8,5	9,9	não	5,4
DyNiBC (D53)	3,5770	7,544	17,1	15,4	sim	14,2
TbNiBC (D24)	3,5983	7,5463	15,6	15,3	não	17,8
GdNiBC (D30)	3,6319	7,5425	14,4	14,2	não	12,0

Tabela 5.7.1 Resultados obtidos das amostras estudadas de RNiBC. T_M^R e T_M^S são a temperatura de transição magnética obtida por medida de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, respectivamente. O campo magnético transferido foi determinado por medidas de espectroscopia Mössbauer.

O parâmetro a , no sistema RNiBC varia de maneira muito parecida aos sistemas 1221. Neste último, $a = 1,5056 r_{\text{ion}} + 2,182$ [107]. Porém, a variação do parâmetro c com o raio iônico da terra rara ocorre de forma diferente nas duas séries. Na série RNi₂B₂C diminui linearmente, de acordo com a equação: $c = -3,85149 r_{\text{ion}} + 13,978$ [107] enquanto que na série RNiBC o parâmetro c permanece constante. Em consequência do aumento do parâmetro a com o raio iônico da terra rara ocorre um aumento nas distâncias entre as ligações R-C, R-B e Ni-Ni. O ângulo Ni-B-Ni aumenta, mas a distância B-C permanece quase constante. O comportamento das ligações entre os átomos é similar ao encontrado na família de compostos RNi₂B₂C.

Outra diferença entre estas duas famílias está nos planos de R-C. No caso dos compostos RNi₂B₂C os átomos de terra rara e carbono estão localizados no mesmo plano formado pelos eixos a , b . Entretanto, nos compostos RNiBC os átomos de carbono não estão no mesmo plano das terras raras e sim deslocados um pouco do plano formado pelos átomos R [95]. A separação entre as camadas de terra rara adjacentes ao longo do eixo c são diferentes nas duas séries de compostos: no caso da série 1221 o espaçamento entre camadas R-C adjacentes é igual ($\sim c/2$) enquanto que na série RNiBC o espaçamento entre camadas adjacentes é $\sim 2,4 \text{ \AA}$ ($\sim c/3$, no composto HoNiBC). Compostos com estrutura cristalina tetragonal, onde o eixo c é maior que os eixos a e b , o valor do parâmetro c/a varia com o raio iônico da terra rara. Esta variação pode estar correlacionada com as mudanças nas propriedades físicas desses compostos. Por exemplo, na série de compostos RT₂X₂ onde R = terra rara, T = elemento de transição e X = Si, Ge, se $c/a > 2,41$ o sistema possui uma estrutura magnética colinear, e para $c/a < 2,41$ a estrutura magnética é oscilatória [108]. Nos compostos de RNiBC (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er), que possuem estrutura cristalina tetragonal, a razão c/a diminui com o aumento do raio iônico devido ao aumento do parâmetro a , já que c é constante. Um estudo mais detalhado dos parâmetros de rede na série 1111, através de medidas de difração de nêutrons,

interação ferromagnética entre os íons de terra rara no plano R-C. 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), e são sensivelmente influenciados por impurezas na amostra. Por este motivo realizamos o ajuste com a lei de Curie Weiss, na região paramagnética distante da anomalia magnética. Porém, outro fator que pode influir no 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, como já discutido no capítulo 5.

Os momentos magnéticos das terras raras, nos compostos de RNiBC, 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* $(J-1)(g_J-1)^2$. Mas T_N nos compostos da família RNiBC, incluindo a temperatura de ordem do YbNiBC (ref. 109) não segue este fator ao contrário do que acontece com a família RNi₂B₂C [11, 110] (vide fig. 6.2.1). Esta anomalia no comportamento dos compostos 1111 aparece também em outras famílias, como a de RRh₄B₄ [62], de R₂Fe₃Si₅ [69] e também na de RNi₂Si₂ [31], R = terra rara pesada. 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*. Por exemplo, nas séries RRh₄B₄, R₂Fe₃Si₅, RCu₂Si₂ e RNiBC onde os valores de T_M mais altos observados são para o DyRh₄B₄, Tb₂Fe₃Si₅, DyNi₂Si₂ e DyNiBC, respectivamente, quando, de acordo com o fator de *de Gennes*, deveria ser para os compostos com R = Gd.

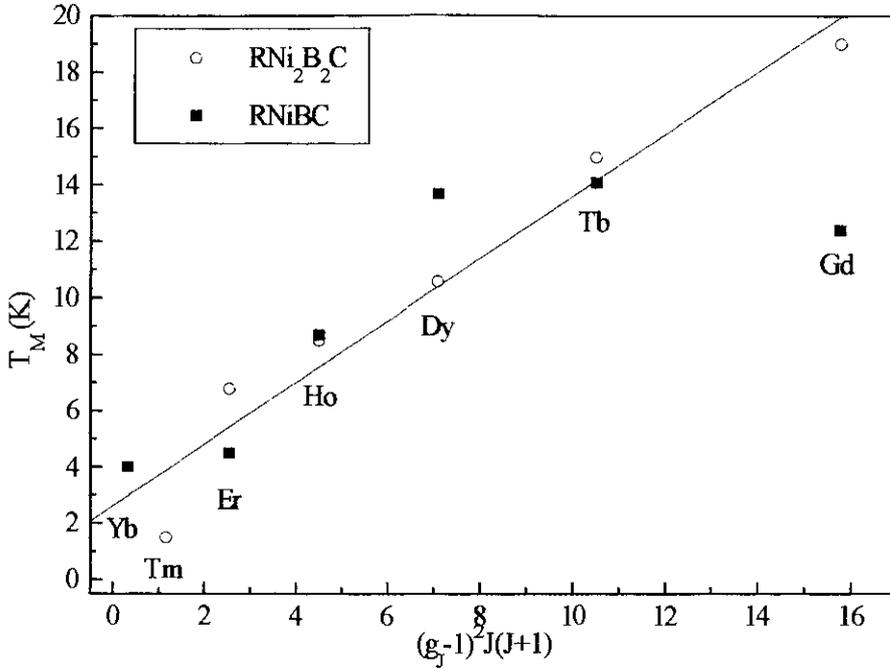


Figura 6.2.1 Temperatura de ordem contra o fator de *de Gennes* nos compostos RNi_2B_2C e $RNiBC$. A linha reta é guia para os olhos, para os pontos correspondentes as temperaturas de ordem T_M na série RNi_2B_2C . Note que a temperatura do $ErNiBC$ for incluída apesar deste composto apresentar ordenamento ferromagnético.

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

$$\mathcal{H}_{troca} = -2\beta(g_J - 1)^2 J_z \langle J_z \rangle \quad (6.2.1)$$

onde β é uma constante e

$$T_M = 2\beta(g_J - 1)^2 J(J+1)/3 \quad (6.2.2)$$

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 6.2.1. Por exemplo nos compostos que apresentam estrutura tetragonal o termo dominante é o B_2^0 , então a equação 6.2.1 fica:

$$\mathcal{H}_{troca} = -2\beta(g_J - 1)^2 J_z \langle J_z \rangle + B_2^0 \{3J_z^2 - J(J+1)\} \quad (6.2.3)$$

então

$$T_M = 2g(g_J - 1)^2 \sum_{J_z} J_z e^{\left[\frac{3B_2^0 J_z}{T_M} \right]} \sum_{J_z} e^{-\frac{3B_2^0 J_z}{T_M}} \quad (6.2.4)$$

Em geral:

$$T_M = 2g(g_J + 1)^2 \langle J_z^2 (T_M) \rangle \quad (6.2.5)$$

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 R não é suficiente para explicar o desvio no comportamento de T_N em função do fator de *de Gennes*. Por exemplo, na série RRh_4B_4 os valores preditos pela equação 6.2.5 para as temperaturas de ordem, são menores que os valores de T_M observados no caso dos compostos de $DyRh_4B_4$ e $HoRh_4B_4$. Então deve-se considerar outros fatores como: a competição entre configurações de spins para que seja estabelecida a configuração mais estável [111, 112, 113], e uma anisotropia de interação de troca que provoca o desvio dos valores observados de T_N em relação ao fator de *de Gennes* [114].

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:

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = \frac{1}{2} g_J^2 \mu_B^2 \sum_{ij} \left[\frac{1}{r_{ij}^3} J_i J_j - \frac{3}{r_{ij}^5} (r_{ij} J_i)(r_{ij} J_j) \right] \quad (6.2.6)$$

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 \mathcal{H}_{dip} 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. [69] estudaram as propriedades magnéticas da série RFe_3Si_5 . Esta série apresenta estrutura cristalina tetragonal, e o Fe não tem momento magnético nestes compostos, 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 (R) 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 RNiBC onde a distância entre as ligações das terras raras é ainda menor que 3,7 Å e as interações intraplanares nas camadas R-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 RNiBC pois ao variar o ângulo B-Ni-B a espessura do tetraedro NiB_4 diminui [19] (vide fig. 1.4.1). Esta justificativa foi dada por Z. Hossain et al. [109] 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. 60 e 115. 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*.

No caso dos valores de θ_P e T_M para o sistema 1111 também não seguem o fator *de Gennes*, o que confirma a forte interação do campo cristalino nestes compostos e também os efeitos de

curto alcance (interação dipolar e super-troca) provenientes das interações ferromagnéticas nas camadas R-C. Porém, um estudo sistemático da variação da temperatura de ordem T_M com a substituição da terra rara deve ser feito nos compostos $RNiBC$, para determinar o peso de cada um dos fatores citados sobre o comportamento anômalo de T_M e θ_P . Este estudo deve ser estendido também aos compostos RNi_2B_2C como é sugerido por B. K. Cho [11]. A figura 6.2.2 apresenta os valores de T_M e θ_P em função do fator de *de Gennes*.

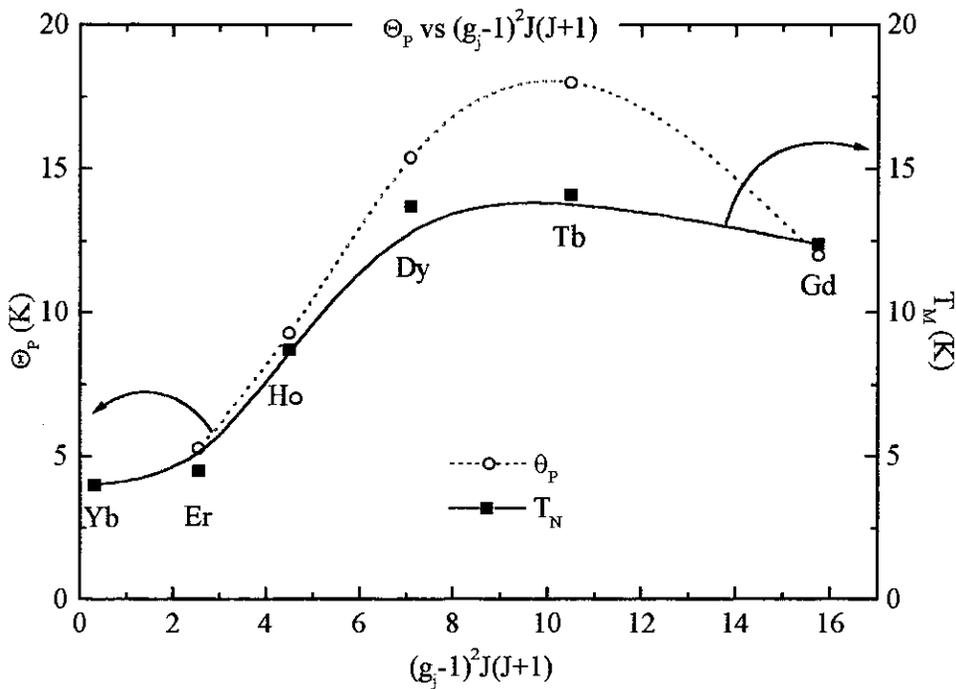


Figura 6.2.2 Gráficos de θ_P e T_M contra o fator de *de Gennes* mostrando um comportamento diferente para estas duas grandezas.

6.3 Resistividade Elétrica $R(T) /_{H=0}$

Os resultados das medidas de resistividade elétrica nos compostos $RNiBC$ com $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Gd , revelam um comportamento metálico de $R(T)$ acima de 100 K. Os valores da resistividade em 4,2 K e 300 K são aproximadamente 30 % maiores do que aqueles obtidos para monocristais de compostos da fase 1221 [116]. Um fator importante para este aumento é

a contribuição à resistividade devida ao espalhamento nas fronteiras de grãos, típico de compostos policristalinos.

Para temperaturas acima da transição magnética, as curvas de R vs T apresentam uma depressão, como já visto nos capítulos 4 e 5. 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 1111. Com a aplicação de campo magnético a amplitude desta depressão diminui até desaparecer (para $H > 5$ kOe, exceto na amostra de GdNiBC), como foi mostrado no capítulo 5 (as medidas de $R(T)|_H$ estão mostradas nas figs. 5.6.6-11). A aplicação de pressão hidrostática também reduz sensivelmente a amplitude da depressão como pode ser visto claramente para a amostra TbNiBC (D24) (vide fig. 5.4.2). Já na amostra HoNiBC (antiferromagnético) o efeito é menor como será discutido depois. Este mínimo na resistividade é atribuído às flutuações dos spins dos íons de terra rara em temperaturas próximas a temperatura de ordem, o que explicado pelos modelos de *de Gennes-Friedel* e de Kasuya [79, 33]. No caso do HoNiBC, que é antiferromagnético, o mínimo da resistividade é comparativamente de maior amplitude em relação aos outros compostos RNiBC pois existem anomalias na superfície de Fermi devidas a periodicidade das camadas magnéticas R-C sendo que estas anomalias são predominantes em temperaturas próximas à T_N [29].

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. 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 esta relação é dada por $w(q) = \Delta_0 + Dq^2$ e no caso antiferromagnético temos expressão 2.2.13 (vide capítulo 2) onde

Δ é o gap de energia do magnon, q o vetor de onda do magnon, H o campo aplicado e D a constante de rigidez (stiffness). Podemos notar que quando $H = 0$ temos $w(q) = \pm\sqrt{\Delta_0^2 + Dq^2}$. Usando somente a parte positiva nesta expressão de $w(q)$, e a relação de dispersão para o caso ferromagnético, podem ser obtidas as expressões para ρ nos casos ferromagnético e antiferromagnético que são as expressões 2.2.11 e 2.2.17 (vide capítulo, 2):

Na equação 2.2.13 temos dois ramos para a relação de dispersão $w(q) = w_{\pm}(q)$. O $\Delta_0 = \mu H_{c1}$, é o gap do magnon, H_{c1} o valor do campo para o qual acontece a transição de primeira ordem, do estado antiferromagnético ao spin-flop. Se o campo magnético aumenta, acontece a transição de segunda ordem em $H = H_{c2}$ do estado spin-flop ao estado paramagnético. Para $H < H_{c1}$ e para $\frac{D}{\Delta} \ll 1$ a expressão 6.3.1 se converte em $w(q) = (\Delta - \mu H) + \frac{Dq^2}{2\Delta^2}$.

Usando esta expressão para $w(q)$ se obtém, para os sistemas antiferromagnéticos, uma expressão que é dada pela equação 2.2.17 (vide capítulo 2) para $H = 0$, onde ρ_0 é a resistividade residual, k_B é a constante de Boltzman, Δ é o gap de energia do espectro de mágnons.

As expressões 2.2.11 e 2.2.17 foram utilizadas para obter o valor de $\Delta(H=0) = \Delta_0$ para o ErNiBC (caso ferromagnético) e do HoNiBC (caso antiferromagnético), respectivamente,

através das curvas de $\left. \frac{R(T)}{R(100K)} \right|_{H=0}$.

Para o ajuste das curvas de resistividade em $H = 0$ de todas as amostras (inclusive Dy e Tb) deixamos livres os parâmetros ρ_0 , A e Δ_0 .

Para o ErNiBC os valores de A e $\Delta = \Delta_0 + g_J \mu_B H$ (Δ_0 obtido do ajuste em $H = 0$ e $g_J \mu_B H$ calculado) foram mantidos fixos nos ajustes das curvas de $H \neq 0$. Acima de um determinado valor de campo, para o qual a transição magnética é destruída, as curvas foram ajustadas com

a expressão 2.2.20, que descreve o estado paramagnético saturado. Para o menor campo medido no estado paramagnético, a curva de $R(T)|_H$ é ajustada com o "gap" livre. Para campos ainda maiores o ajuste é feito com $\Delta_0 + g_J\mu_B H$ fixo, aqui entenda-se Δ_0 como o valor do "gap" obtido do ajuste para o menor campo correspondente ao estado paramagnético.

Para o HoNiBC o ajuste das curvas de $R(T)|_H$ é um pouco mais complicado. As curvas de $R(T)|_{H=0}$, como já dito anteriormente, e $R(T)|_H$, para H muito próximo de zero, são ajustadas com a expressão 2.2.17. Para $H \neq 0$ e abaixo de H_{c2} os ajustes são realizados com a expressão 2.2.11, com o "gap" Δ diminuindo com $\Delta_0 - g_J\mu_B H$. Neste caso Δ_0 é o valor do "gap" obtido do ajuste livre da curva de $R(T)|_H$ correspondente ao menor valor de campo para esta faixa de campo; $g_J\mu_B H$ é mantido fixo para os outros campos. Acima de H_{c2} os ajustes são feitos com a expressão 2.2.20 com Δ aumentando com $\Delta_0 + g_J\mu_B H$. Novamente, Δ_0 é obtido para o menor valor de campo; e para os campos posteriores $g_J\mu_B H$ é mantido fixo.

O ajuste da curva de $R(T)|_{H=0}$ 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. 6.3.1. 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. [23] que é $\Delta_0 = 2 \pm 0,5$ K.

A tabela 6.3.1 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, da série em estudo.

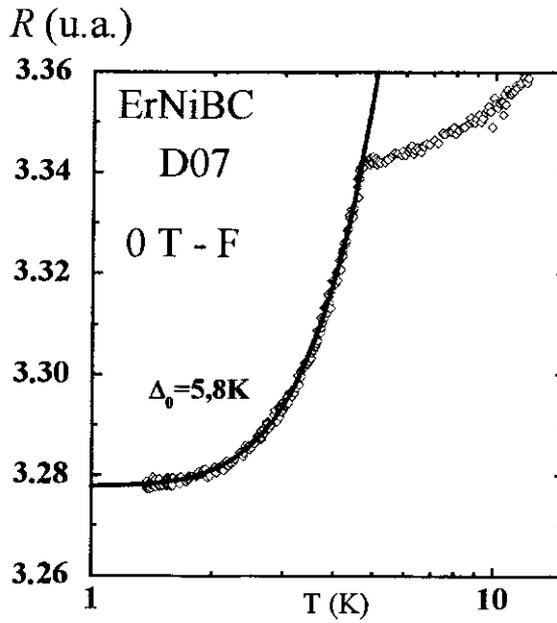


Figura 6.3.1 Ajuste da curva da resistividade da amostra ErNiBC (D07) usando a expressão 2.2.11 (vide capítulo 2).

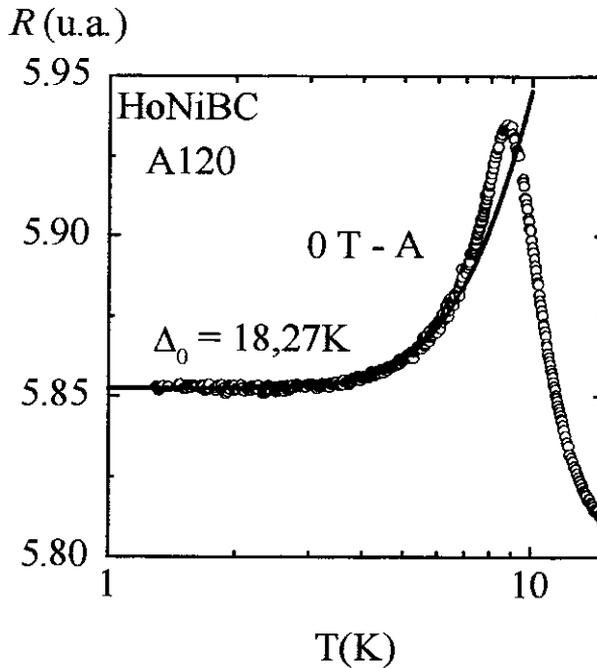


Figura 6.3.2 Ajuste da curva da medida de resistividade realizada na amostra HoNiBC (A120), usando a expressão 2.2.17 (vide capítulo 2) e o correspondente gap (Δ_0).

Usando a expressão 2.2.17, deduzida da relação de dispersão completa $w(q)$ (eq. 2.2.13) obtivemos um bom ajuste da curva de $R(T)|_{H=0}$ do HoNiBC abaixo de 6 K (vide fig. 6.3.2); o valor do "gap" Δ_0 está dado na tabela 6.3.1. 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_0 , 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 muito baixas (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.

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

Tabela 6.3.1 Resultados dos ajustes dos dados de $R(T)|_{H=0}$ nos compostos $RNi_{0,99}^{57}Fe_{0,01}BC$, com os valores do gap Δ_0 , o tipo de ajuste realizado e os resultados qualitativos da espectroscopia Mössbauer a $T = 4,2K$.

Para realizar os ajustes das curvas de resistividade em função da temperatura $R(T)$ no caso dos outros compostos, DyNiBC e TbNiBC, utilizamos a expressão ferromagnética uma vez que este comportamento é sugerido pelas medidas de difração de nêutrons e magnetização. As medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas a 300 K e 4,2 K. Através da observação ou não de campo magnético hiperfino no sítio do Ni(^{57}Fe) é possível inferir a configuração dos momentos magnéticos dos íons da terra rara (vide tabela 6.3.1). Nos baseamos no fato já conhecido de que os metais de transição (exceto o Mn) não possuem momento magnético na estrutura cristalina tetragonal tipo $ThCr_2Si_2$, e que o campo hiperfino observado no sítio de Ni(^{57}Fe) é totalmente transferido dos íons das terras raras. No caso de não haver campo transferido, podemos afirmar que o sistema tem alta probabilidade de ser um antiferromagneto

colinear, com campo resultante zero. Caso haja algum campo transferido, é preciso investigar melhor o tipo de estrutura magnética, esta podendo ser ferromagnética colinear ou algum outro tipo de estrutura mais complexa cujo campo transferido resultante não seja nulo no sítio do metal de transição [21].

Por exemplo, no composto de TbNiBC (D24) foi observado campo magnético hiperfino a $T = 4,2\text{K}$ e no DyNiBC (D53) não foi observado campo hiperfino à $T = 4,2\text{K}$. Mesmo assim, o melhor ajuste das curvas de $R(T)$, nos dois compostos, foi realizado com a expressão para o caso ferromagnético, englobando quase todos os pontos experimentais para $T < T_M$. A figura 6.3.4 mostra os ajustes das curva de $R(T)|_{H=0}$ nos compostos de DyNiBC (D53) e TbNiBC (D24). 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 ($M(T)|_H$), apresentados no capítulo 5, em relação ao comportamento magnético nestes compostos, como será discutido depois.

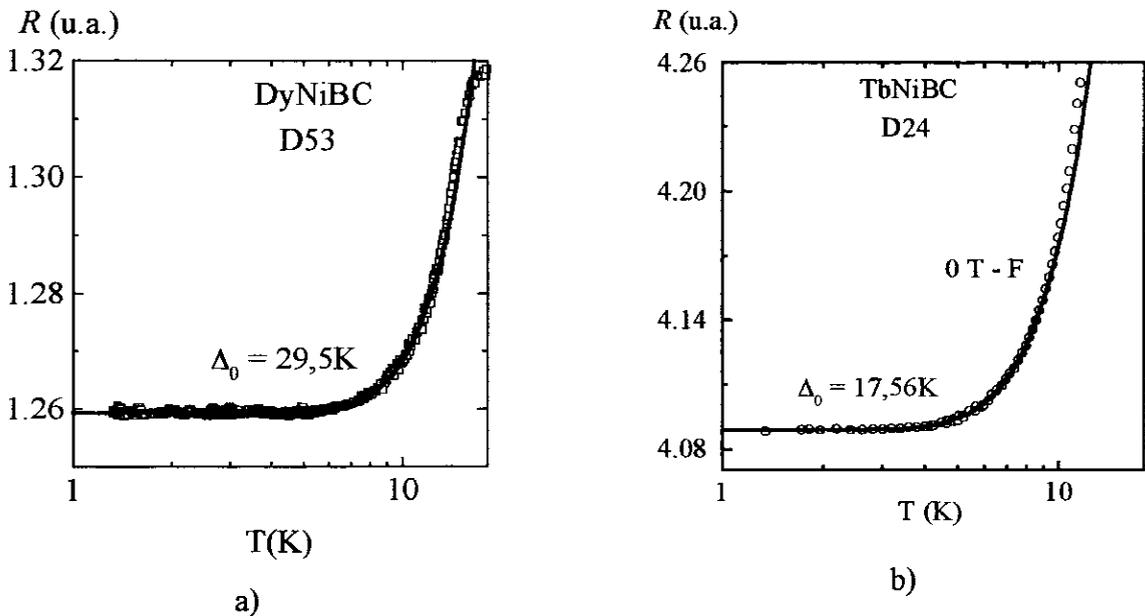


Figura 6.3.3 Curvas de resistividade e ajuste para campo zero para: (a) a amostra DyNiBC (D53). (b) a amostra TbNiBC (D24).

No composto GdNiBC (D30), a resistividade é linear para $T < T_M$ (vide fig. 6.3.5). Este comportamento não pode ser deduzido a partir das relações de dispersão para sistemas de spins colineares ferromagnéticos ou antiferromagnéticos. Uma possível explicação está relacionada com um comportamento eletrônico unidimensional. Neste caso, a dependência linear é obtida a partir da expressão geral da resistividade elétrica [24],

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \left(\frac{1}{\tau} \right) \quad (6.3.1)$$

onde m e e são a massa e a carga do elétron, respectivamente, τ é o tempo médio entre duas colisões sucessivas dos elétrons de condução, e n é o número de densidade definido através da

expressão para a energia de Fermi para um sistema unidimensional $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n2\pi}{L} \right)^2$.

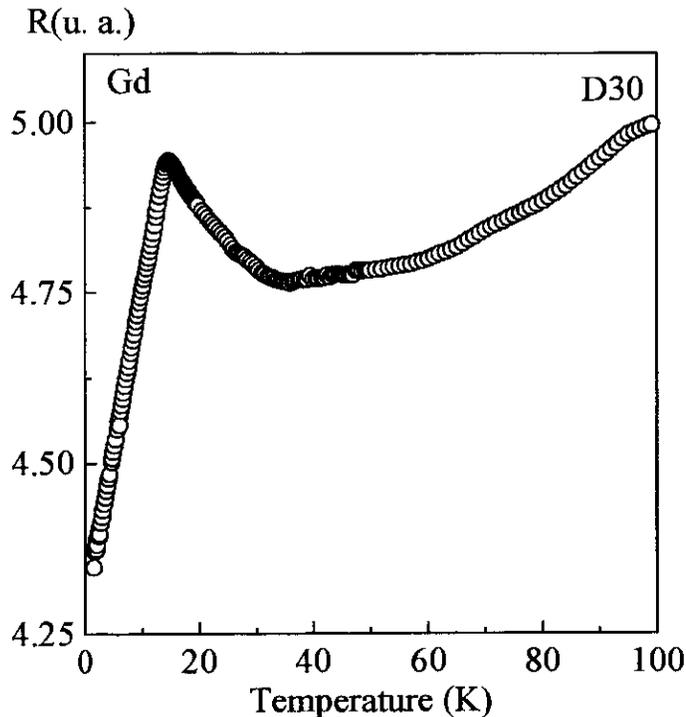


Figura 6.3.4 Resistividade relativa a R_{100K} , do composto de Gd (D30), mostrando um comportamento linear para T abaixo da temperatura de transição magnética.

Podemos supor que o elétron está confinado ao se deslocar de um comprimento L , onde esta é a distância entre dois átomos vizinhos. O número de onda associada ao elétron é $k = \frac{2\pi}{L}$. O fator $1/\tau$ no caso unidimensional é definido por $v_F\tau = \ell$ sendo v_F a velocidade do elétron quando sua energia $E = E_F$ e ℓ é o livre caminho médio. Com $\ell \sim L$, o máximo valor possível para ℓ [24], e usando as expressões para n e $1/\tau$, definidas acima e substituindo na equação 6.3.1. A energia térmica média do sistema unidimensional é $E = \frac{1}{2}k_B T$, desta forma é obtida a expressão $\rho \propto T$. Entretanto, cálculos de estrutura de bandas realizados no LuNiBC [19], que é isoestrutural ao composto de GdNiBC, mostram que a dispersão das bandas de energia ao longo do eixo c é comparável com a existente no plano ab , o que indica um caráter eletrônico tridimensional a este composto (vide figura 6.3.6).

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 magnética 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 ThCr₂Si₂. Por exemplo, as curvas $R(T)|_H$ para o composto GdNi₂Si₂ [117] ilustram este comportamento (vide figura 6.3.6).

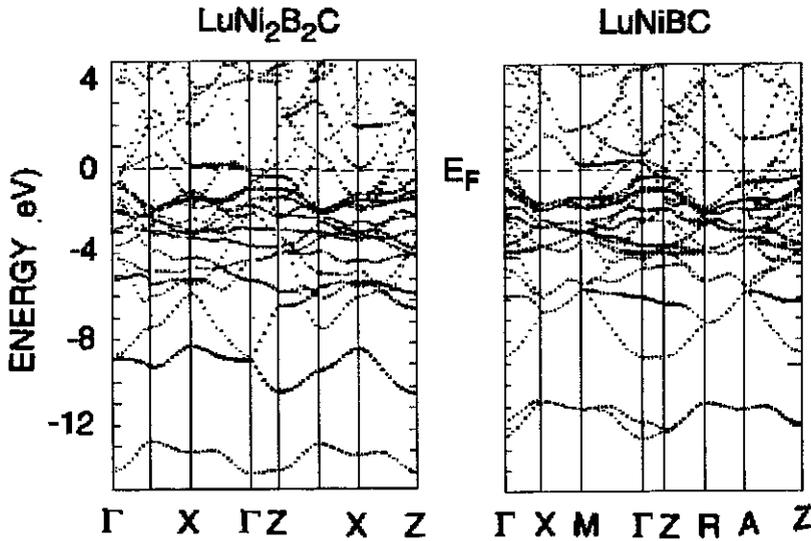


Figura 6.3.5 Estrutura de bandas nos compostos $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e LuNiBC onde pode ser observado o nível de Fermi. As linhas verticais denotadas com maiúsculas indicam os eixos cristalográficos na rede recíproca na primeira zona de Brillouin. Note que a dispersão das bandas é comparável em todas as direções do cristal.

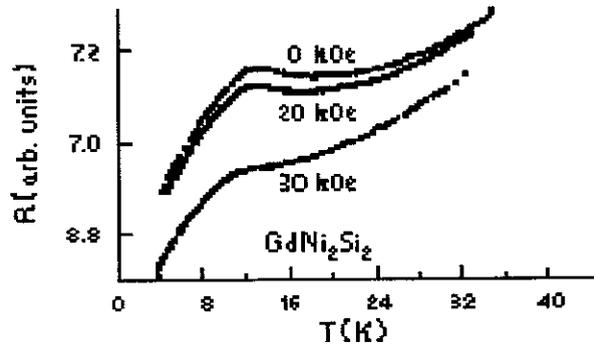


Figura 6.3.6 $R(T)|_H$ para o composto GdNi_2Si_2 , para temperatura $T < 40\text{K}$, onde pode ser observado o comportamento linear de $R(T)|_H$ abaixo da temperatura de transição $T \sim 12\text{K}$ (ref. 47).

A estrutura magnética dos compostos $\text{DyNi}^{11}\text{BC}$ (D55) e $\text{TbNi}^{11}\text{BC}$ (D56) foi observada 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 $1,4\text{ K} < T < 30\text{ K}$, como já descrito no capítulo 5. Os resultados destas medidas foram interpretadas como a coexistência de duas fases magnéticas para baixas temperaturas nestes compostos, quais sejam, ferromagnética e antiferromagnética, sendo a fase ferromagnética

predominante com 80%. A intensidade (I) dos picos ferromagnéticos a altos ângulos é comparável com a dos picos antiferromagnéticos. Isto indica que a intensidade intrínseca dos picos ferromagnéticos é maior que a dos picos antiferromagnéticos, já que a intensidade observada em medidas de difração de nêutrons em amostras em pó é proporcional ao fator $I/(\sin\theta\sin2\theta)$ [12]. Além disso, os picos que coincidem com as posições dos picos de espalhamento de Bragg dos nêutrons pelos núcleos, e os picos “adicionais” que foram observados a baixo ângulo, vão até temperaturas acima da temperatura de ordem ($T = 25\text{K}$ no TbNiBC), e correspondem a uma fase ferromagnética. Os picos ferromagnéticos, que coincidem com as posições dos picos de Bragg, e os “adicionais” pertencem a mesma estrutura cristalina. Estes últimos podem ser indexados com uma unidade de cela de área a^2 e comprimento $8c$.

As medidas de difração de nêutrons foram realizadas em várias temperaturas, de modo que foi possível determinar as temperaturas correspondentes as transições de fase magnética observadas nas amostras D55 e D56. No $\text{DyNi}^{11}\text{BC}$ (D55) $T_{\text{AF}\rightarrow\text{F}} \sim 13\text{ K}$ (antiferromagnética-ferromagnética) e $T_c \sim 17\text{ K}$ (ferromagnética-paramagnética). No caso do $\text{TbNi}^{11}\text{BC}$ (D56) $T_{\text{AF}\rightarrow\text{F}} \sim 12\text{ K}$ e $T_c \sim 17\text{ K}$.

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-ferromagnética) é de segunda ordem. Nesta análise considerou-se

intensidade dos picos $I \propto \frac{1}{(q^2 + \kappa^2)}$, onde q é o vetor associado com o pico devido ao

espalhamento magnético, e κ é o parâmetro de correlação. Os valores de κ foram obtidos através da relação entre $1/I$ e q^2 utilizando os dados das medidas de nêutrons para diferentes

temperaturas. Os valores do parâmetro κ foram correlacionados com a temperatura, e para $\kappa = 0$ obteve-se $T_c = 17,45$ K, e um expoente crítico $\nu \sim 1$, de acordo com o modelo de campo médio. Além disso, o comportamento de κ em função da temperatura parece indicar que a transição ferromagnética 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 a fase ferromagnética, já que linhas de reflexão de Bragg ou devidas à fase antiferromagnética não são observadas no SANS .

Devido a 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.

6.4 Resistividade sob pressão

As curvas de resistividade elétrica sob pressão hidrostática dos compostos de HoNiBC (A120) e TbNiBC (D24) foram mostradas no capítulo 4. O efeito maior é observado no composto TbNiBC, onde a temperatura de ordem aumenta $\Delta T \sim 3$ K com a pressão máxima aplicada (19 kbar). Além disso, a desapareção do mínimo na resistividade, acima de T_N , com o incremento da pressão aplicada. No composto HoNiBC, praticamente não existem variações na forma das curvas de R vs T com a aplicação de pressão (vide fig. 5.4.1). No entanto, com o aumento da pressão, há uma redução do pico da transição magnética em relação ao valor da resistividade a baixas temperaturas. A temperatura de ordem quase não muda com a pressão como pode ser observado na figura 5.4.1.

Para um análise correta das mudanças na temperatura de Néel nos boro-carbetos do tipo 1111 com a pressão, é necessário um conhecimento mais completo das interações RKKY para o caso anisotrópico e também cálculos de estrutura de bandas. Porém, podemos tentar explicar qualitativamente, de acordo com o modelo RKKY para o caso isotrópico, onde a temperatura de ordem magnética é dada por:

$$T_M \propto N(E_F) J_{sf}^2 (g_J - 1)^2 J(J + 1), \quad (5.4.1)$$

sendo $N(E_F)$ a densidade de estados no nível de Fermi, J_{sf} a integral de troca entre os momentos s dos elétrons de condução e os momentos f localizados da terra rara, g_J o fator de Landé e J o momento angular total [72]. A integral de troca J_{sf} varia muito pouco na faixa de pressões utilizadas [72]. Então a variação de T_M nos compostos HoNiBC e TbNiBC deve ocorrer principalmente pela mudança na densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$. Cálculos de estrutura de bandas são encontrados na literatura somente para o LuNiBC [19]. Destes cálculos obtém-se uma depressão na densidade de estados no nível de Fermi para o LuNiBC.

Podemos supor que no caso dos compostos de TbNiBC e HoNiBC o nível de Fermi esteja deslocado um pouco em relação ao do LuNiBC, devido ao número diferente de elétrons f de cada composto e/ou ao tamanho do raio iônico R^{3+} . Os níveis de Fermi dos compostos TbNiBC e HoNiBC podem estar posicionados em diferentes regiões da densidade de estados, que é mostrada na fig. 1.5.1. A aplicação de pressão produz um deslocamento do nível de Fermi para energias mais altas, no caso isotrópico, devido ao aumento na densidade de elétrons de condução uma vez que o volume da cela unitária diminui. Então dependendo da localização do nível de Fermi para cada caso (TbNiBC e HoNiBC) com relação a do LuNiBC, um deles estará do lado de inclinação ($dN(E)/dE$) positiva e outro do lado onde $dN(E)/dE$ é negativa. O

que significa que ao deslocar o nível de Fermi para energias maiores, pode-se aumentar ou diminuir $N(E_F)$, o que produz uma variação na temperatura de ordem magnética.

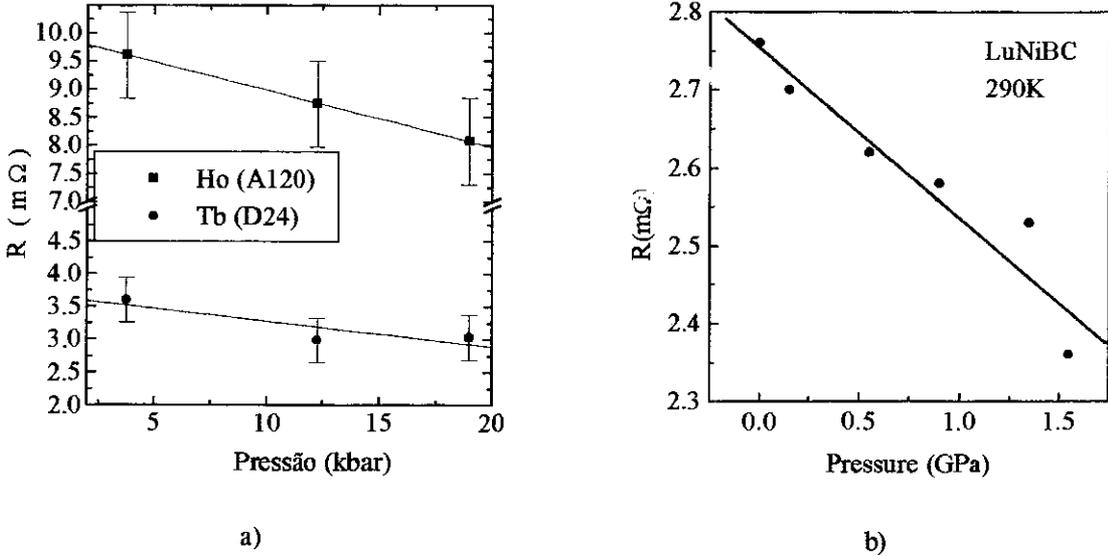


Figura 6.4.1 a) Resistividade à $T = 235K$ em função da pressão hidrostática aplicada ($R(P)|_T$), nos compostos HoNiBC (A120) e TbNiBC (D24) e b) $R(P)|_T$ no LuNiBC em 290K (ref. 17).

Finalmente, o comportamento da resistividade a temperatura ambiente (T_{amb}) nos compostos de HoNiBC e TbNiBC em função da pressão aplicada podem ser comparados com aquele do sistema LuNiBC publicado por Gao et al. [17] (vide figura 6.4.1b). A pressão aplicada sobre as amostras de LuNiBC, TbNiBC e HoNiBC produz uma redução da resistividade em alta temperatura, uma vez que ao aplicar pressão podemos deslocar o nível de Fermi pelo aumento na densidade de elétrons de condução, o que provoca mudanças na resistividade. Outro fator que pode estar influenciando neste caso com amostras policristalinas é a melhora de contato entre os cristalitos, induzida pela pressão o que reduziria a resistividade total. O efeito relativo da

pressão sobre a resistividade pode ser quantificado através do fator $\frac{d\left(\frac{\rho(P)}{\rho_0}\right)}{dP}$, sendo ρ_0 a

resistividade em pressão ambiente. No LuNiBC este fator é $-2 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$. Para o HoNiBC e o

TbNiBC $\frac{d\left(\frac{\rho(P)}{\rho_0}\right)}{dP}$ é $-0,8 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ e $-1,52 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$, respectivamente, que são da mesma

ordem de magnitude do valor para o LuNiBC.

6.5 Magnetização

Um dos métodos mais importantes para estudar os compostos que apresentam propriedades magnéticas é o uso de medidas de magnetização. Por exemplo, no caso dos compostos de terra rara (R), muitos deles apresentam propriedades magnéticas que estão relacionadas ao íon de terra rara [83, 11]. No caso particular dos compostos com estrutura tipo ThCr_2Si_2 , como a família RT_2X_2 com T = metal de transição, X = Ge, Si, as propriedades magnéticas dependem do elemento de terra rara, uma vez que o elemento T não possui momento (exceto para o Mn). Um comportamento semelhante apresentam os compostos borocarbeto, então um método importante para caracterizar as propriedades magnéticas destes compostos é o uso de medidas de magnetização DC.

Os resultados das medidas de magnetização nos compostos de RNiBC em função do campo aplicado e com temperatura fixa ($M(H)|_T$), expressas em magneton de Bohr por átomo de terra rara, mostram um valor de magnetização menor até aproximadamente 30% do valor teórico da magnetização de saturação à $T = 0\text{K}$ do íon livre R^{+3} , exceto para o GdNiBC, para o qual a magnetização em $H = 30 \text{ kOe}$ é $7,78 \mu_B/\text{f.u.}$, valor próximo ao do íon livre de Gd^{+3} ($m = g_J \mu_B J = 7 \mu_B$). Este resultado é consistente com o fato de que no composto de Gd a interação do campo cristalino é pequena devido ao momento angular orbital ser zero ($L = 0$) para o íon Gd^{+3} [11]. No caso dos compostos onde a interação de campo elétrico cristalino (CEC) é forte, o campo cristalino desdobra os níveis L. Ao aplicar o campo magnético (menor que o campo crítico) os níveis L desdobrados podem apresentar diferentes contribuições ao

momento angular que dependem da direção de aplicação do campo em relação aos momentos magnéticos, resultando em uma diferença na magnetização total do composto a baixas temperaturas.

Todas as amostras medidas apresentam uma pequena histerese nas curvas de $M(H)|_T$, nos ciclos de campo magnético, para $T < T_M$. Esta histerese é comparativamente menor na amostra de ErNiBC (D07), mesmo sendo este composto um ferromagneto com $T_c = 4,5$ K. A histerese é atribuída a efeitos irreversíveis do campo sobre os domínios magnéticos, provocados principalmente pela presença de impurezas ou defeitos no material [119]. Para temperaturas $T \gg T_M$ a magnetização em função do campo magnético apresenta uma redução no valor atingido para o máximo valor de campo aplicado e a histerese é nula, o que é de se esperar para esta fase paramagnética de alta temperatura (vide fig. 5.5.2).

De outro lado os valores de p_{eff} obtidos através do ajuste Curie-Weiss das medidas de magnetização nos compostos de DyNiBC (D55), TbNiBC (D56) e GdNiBC (D30) em função da temperatura ($M(T)|_H$) estão muito próximos dos valores calculados de p_{eff} do íon livre R^{+3} (vide tabela 5.5.1). Nestes compostos existe um desvio do comportamento Curie Weiss, onde $1/\chi$ não é completamente linear, como pode ser observado, por exemplo, nas figs. 5.5.4, 5.5.5. O desvio de comportamento de $1/\chi$ é refletido no valor obtido de p_{eff} através de relação linear para $1/\chi$. Este comportamento não esperado para estes compostos, com momentos magnéticos localizados, pode ser atribuído a perturbações no ordenamento de longo alcance provocado pelas fortes interações ferromagnéticas intraplanares nas camadas magnéticas R-C, que são amplificadas pelo campo magnético aplicado nas medidas de $M(T)|_H$.

Outra situação interessante nas curvas de magnetização em função da temperatura ($M(T)|_H$) para campos magnéticos baixos, é a diferença entre a magnetização na amostra para baixas

temperaturas quando se mede resfriando ou esquentando a amostra com campo magnético aplicado e a magnetização quando a amostra é resfriada sem campo magnético. Isto ocorre, por exemplo, na amostra de GdNiBC (D30) quando é resfriada com campo magnético de (50 Oe) e sem campo magnético aplicado (FC e ZFC) e também no DyNiBC (D55) quando a amostra é esquentada com campo magnético (1 kOe) e resfriada sem campo magnético aplicado (ZFC e FW). Esta magnetização remanente para campos baixos é atribuída a efeitos de pinning dos domínios magnéticos por impurezas ou desordem localizada nas camadas R-C (~ 1%) induzida por deficiências de carbono ou troca de sítios entre carbonos e boro. Esta troca não é detectável através de medidas de difração de raios X devido a pequena porcentagem no composto. Este comportamento não reversível da magnetização (ZFC e FCW) também aparece nos compostos GdNi₂B₂C e TmNi₂B₂C [115, 120]. Nos borocarbeto a estequiometria do boro e do carbono são da mesma ordem, mas muito menores comparada à da terra rara e do níquel, o que pode favorecer a ocorrência de vacâncias no sítio do carbono e/ou boro, produzindo desordem na ocupação dos sítios destes dois átomos. Esta desordem sendo muito pequena é suficiente para alterar a vizinhança da terra rara e conseqüentemente o campo cristalino, modificando o magnetismo do composto.

Nas amostras DyNi¹¹BC (D55) e TbNi¹¹BC (D56) o comportamento das curvas de magnetização em função da temperatura, e especialmente, aquela que mostra o comportamento da magnetização resfriando e esquentando a amostra com campo de 10 kOe, e medindo com campo de 1 kOe, (figuras 5.5.4 (c) e 5.5.5 (d)) mostra diferentes valores de magnetização para temperaturas baixas, quando a amostra é resfriada várias vezes desde uma temperatura menor que a temperatura de ordem para o mesmo valor de campo aplicado. Este comportamento não é típico de sistemas com ferromagnetismo colinear. Porém, resultados de

medidas de difração de nêutrons, realizadas nestas mesmas amostras, mostram a coexistência de duas configurações magnéticas: uma ferromagnética e outra antiferromagnética a $T = 4,2\text{K}$.

A coexistência de duas fases magnéticas (ferromagnética e antiferromagnética) a baixas temperaturas também aparece em outros compostos intermetálicos, por exemplo no composto UCu_2Ge_2 [121] onde a transição de fase ferromagnética-paramagnética ocorre em $T_c \sim 110\text{K}$, e a transição ferromagnética-antiferromagnética em $T_{\text{AF}\rightarrow\text{F}} \sim 65\text{K}$, e em baixas temperaturas coexistem as duas fases como foi detectado através de medidas de magnetização [122]. Porém, nossos resultados nos compostos DyNiBC e TbNiBC são ainda preliminares, e novas medidas de difração de nêutrons são necessárias para esclarecer a estrutura magnética destes dois compostos em baixas temperaturas.

Existem na literatura modelos teóricos que podem explicar qualitativamente o comportamento como o do DyNiBC e o TbNiBC [123, 124]. Estes modelos são derivados do modelo de Ising anisotrópico (ANNI) tridimensional [125]. Este modelo foi introduzido para explicar o comportamento do elemento de terra rara Er. Este elemento apresenta uma fase magnética sinusoidal a baixas temperaturas [126]. O ANNI explica o comportamento magnético dos sistemas formados de camadas de átomos magnéticos, onde as interações na camada magnética (intraplanares) são ferromagnéticas, e por tanto o sinal da constante de acoplamento J_0 , entre os momentos magnéticos dos átomos, é positivo (vide figura 6.5.1).

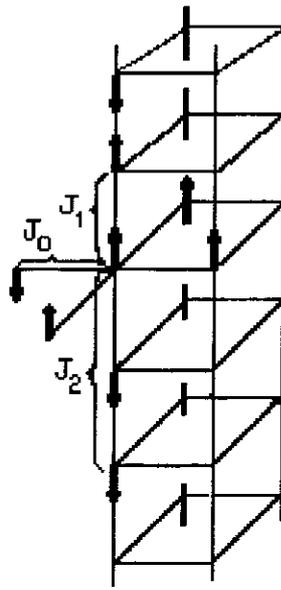


Figura 6.5.1 Diagrama simples de uma rede cúbica com íons magnéticos onde os momentos estão alinhados em camadas ferromagnéticas na direção do eixo c . As constantes de acoplamento entre os átomos são J_0 no plano, J_1 entre os íons da camada adjacente ao longo do eixo c , e J_2 com a próxima camada na direção do eixo c .

Tomando como referência uma camada perpendicular ao eixo c , onde a constante de acoplamento entre os íons é J_0 , o estado fundamental do sistema vai depender do sinal e magnitude das constantes de acoplamento J_1 e J_2 . J_1 é a constante de acoplamento entre íons da camada de referência e a adjacente e J_2 entre íons da camada de referência e a subsequente ao longo do eixo c (vide fig. 6.5.1). De maneira simples para spin $S = 1$, se $J_1 > 0$ e $J_2 > 0$ somente o estado fundamental ferromagnético pode ser estabelecido; se $J_1 < 0$ e $J_2 > 0$ ocorre o estado antiferromagnético; para obter outras fases $J_2 < 0$. O modelo ANNNI com competição de interações magnéticas [127], permite explicar o aparecimento de outras fases, por exemplo, de maneira simplificada o antiferromagnetismo ocorre quando $|J_2/J_1| < 0,5$, e ferromagnetismo para $|J_2/J_1| > 0,5$. Para outros valores de $|J_2/J_1|$ o ordenamento é alternado $++--$, onde $+$ e $-$ denotam as direções para cima e para abaixo dos momentos magnéticos, respectivamente (vide fig. 6.5.1). Para temperaturas finitas, a estrutura magnética

pode passar a ser sinusoidal ou alguma outra mais complicada [127]. A figura 6.5.2 ilustra o diagrama de fase para o modelo de Ising com competição de interações magnéticas, onde podem ser observados os diferentes estados fundamentais magnéticos que podem ocorrer para os diferentes valores de $-J_2/J_1$ no sistema.

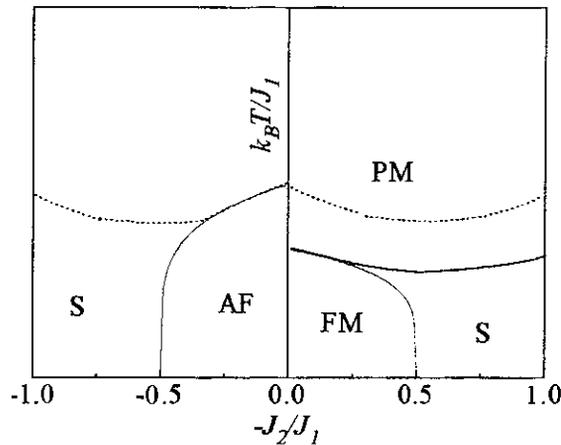


Figura 6.5.2 Diagrama de fase de acordo com o modelo de Ising anisotrópico ANNNI (ref. 126) com competição de interações magnéticas (FM = ferromagnética, PM = paramagnética, AF = antiferromagnética e S = sinusoidal).

No sistema RNiBC com uma camada magnética a mais que o sistema 1221 resultaria em um maior número de constantes de acoplamento e isto resulta em uma maior complexidade no estabelecimento do estado fundamental a partir de relações entre as constantes de acoplamento. Além disso, a forte interação de campo cristalino induz anisotropia magnética que provoca, por exemplo, nos compostos ErNiBC e HoNiBC um alinhamento diferente dos momentos magnéticos. As camadas magnéticas R-C apresentam fortes interações ferromagnéticas (intraplanares) que podem induzir interações de curto alcance, enquanto que interações entre as bi-camadas (interplanar) magnéticas estabelecem um ordenamento de longo alcance. A predominância destas interações vai depender criticamente da separação entre as bi-camadas R-C. Além disso o espaçamento entre as camadas R-C nos compostos RNiBC ao longo do eixo c não é uniforme (vide fig. 6.5.3), o que inibe o estabelecimento de um

ordenamento helicoidal, contrariamente ao que acontece no sistema $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ onde existe igual espaçamento entre as camadas R-C [128, 115].

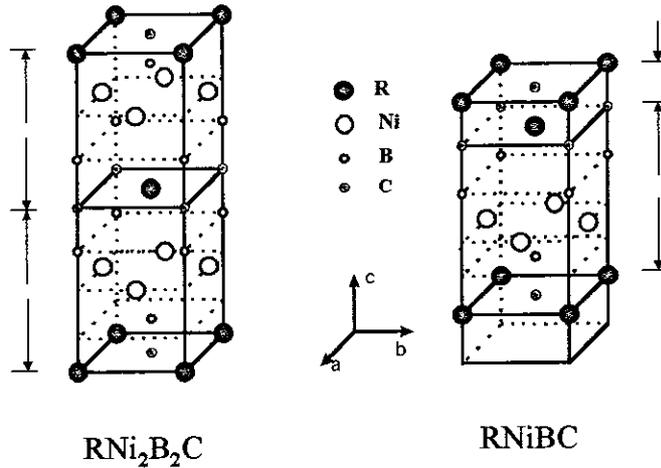


Figura 6.5.3 Diagrama da estrutura cristalina nos compostos RNiBC e $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mostrando o diferente espaçamento entre as camadas magnéticas R-C.

Sobre as medidas de magnetização realizadas nas amostras de ErNiBC (D07) e HoNiBC (A120) para duas orientações diferentes, em relação ao campo magnético aplicado, existe diferença no valor da magnetização de "saturação" entre uma medida realizada com campo em uma direção e outra na direção perpendicular a primeira, sendo esta diferença de aproximadamente 20%. Isto foi possível observar rodando a amostra 90° em relação a posição inicial (vide fig. 5.5.9). O resultado confirma o efeito de textura nestas amostras policristalinas devido ao forte gradiente térmico a que são submetidas no forno de arco, como foi mencionado no capítulo 3. Este efeito de orientação dos cristais põe em evidência a forte anisotropia magnética destes compostos que ainda é observável em amostras policristalinas texturizadas como as que estudamos nesta tese.

6.6 Magneto-resistência

6.6.1 $MR(H)|_T$

As medidas de magneto-resistência (MR) em função do campo magnético aplicado ($MR(H)|_T$), realizadas na série 1111, mostram comportamentos distintos para cada composto. Para o composto de $ErNiBC$, a redução percentual ($\frac{\Delta R(H)}{R_0} = \frac{R(H) - R(H=0)}{R(H=0)}$) da MR é muito pequena para temperaturas menores que $T_c^R = 4,1K$. Para $T = 1,8K$, $R(H)|_T$ apresenta um comportamento consistente com o caracter ferromagnético, sendo negativa para $H < 22$ kOe. Para $H > 22$ kOe muda de sinal e aumenta até 4% em $H = 80$ kOe.

Esta mudança de comportamento da magneto-resistência é explicada pela contribuição dos elétrons de condução devida a mudanças na trajetória induzida pelo campo magnético aplicado. Apesar de $w_c\tau$ ser quase invariável e muito pequeno para dar informações sobre a topologia da superfície de Fermi, modificações nas trajetórias dos elétrons de condução produzem uma contribuição positiva da MR que é dominante a baixas temperaturas [85].

Estes efeitos podem ser analisados quantitativamente em amostras monocristalinas. Por exemplo, Fisher et al. [129], fizeram medidas de magneto-resistência nos compostos monocristalinos de RNi_2B_2C com $R = Y, Lu, Er$ e Ho . A contribuição devida as bandas eletrônicas foi obtida do ajuste com $\rho \propto H^2$ dos dados experimentais do composto não magnético $LuNiBC$. Considerou-se que estes compostos apresentam a estrutura eletrônica de bandas similar a dos compostos magnéticos $R = Er$ e Ho em um modelo de banda rígida [29]. Neste caso a contribuição atribuída a estrutura eletrônica de bandas é muito pequena comparada a contribuição magnética.

As mudanças na ordem magnética do ErNiBC são evidenciadas no comportamento das isotermas da $R(H)|_T$ sendo que a 4,2 K a redução da MR é grande em campos pequenos e para $H = 40$ kOe. Já na fase paramagnética, $T > T_M$, o comportamento das isotermas $MR(T)$ é linear em todos os compostos.

No composto monocristalino de HoNiBC, que é um antiferromagneto colinear, o comportamento esperado da magneto-resistência para $H < H_c$ está ilustrado na fig. 2.3.1, vide capítulo 2.

No caso de policristal do mesmo composto espera-se que o comportamento da magneto-resistência seja uma média daquele mostrado na fig. 2.3.1, ou seja: em campos baixos, MR aumentaria e para um determinado campo H_{c2} , MR passaria a decrescer. Para $H \gg H_{c2}$ o sistema já se comporta como um paramagneto saturado.

Nos compostos de DyNiBC e TbNiBC o comportamento de $R(H)|_T$ mostra 3 regimes diferentes como já foi apresentado no capítulo anterior (vide figs. 5.6.3-4). O comportamento das isotermas da $R(H)|_T$ é diferente daquele apresentado nos compostos ErNiBC e HoNiBC, o que sugere um comportamento magnético diferente nestes dois compostos o que é consistente com os resultados de difração de nêutrons e magnetização.

O composto GdNiBC apresenta a maior redução percentual nas curvas de $R(H)|_T$ por efeito do campo magnético, em relação aos outros compostos. Este comportamento, para alto valor de campo magnético, é comparável com o efeito de magneto-resistência gigante em alguns multicamadas com Fe [130]. Nestes materiais a magneto-resistência em função do campo magnético aplicado é da forma:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = -\frac{1}{2} \left(\frac{M}{M_{sat}} \right)^2 \quad (6.6.1.1)$$

onde M_{sat} é a magnetização de saturação esperada, neste caso $7,94 \mu_B$. Existe outra expressão para a MR para camadas antiferromagnéticas, no caso de aplicação de um campo magnético na direção do eixo z (vide fig. 6.6.1). Neste caso a magneto-resistência é dada por:

$$\frac{\Delta R}{R} = -\frac{1 - \text{sen } \theta}{2}, \quad (6.6.1.2)$$

onde θ é o ângulo entre os momentos e o campo magnético aplicado. A magnetização é $M = M_{\text{sat}} \cos \theta$, e logo $\frac{\Delta R}{R}$ é dado por:

$$\frac{\Delta R}{R} = -\frac{1 - \sqrt{1 - \left(\frac{M}{M_{\text{sat}}}\right)^2}}{2} \quad (6.6.1.3)$$

Esta última expressão é metade da primeira quando a magnetização é pequena ($M \ll M_s$), neste

caso $\frac{\Delta R}{R} \approx -\frac{1}{4} \left(\frac{M}{M_{\text{sat}}}\right)^2$. A figura 6.6.1.1 ilustra o modelo proposto.

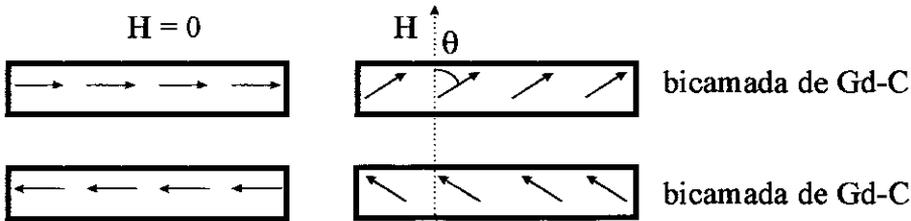


Figura 6.6.1.1 Esquema do modelo proposto para a magneto-resistência do composto de GdNiBC. Note que as bicamadas de Gd-C estão alinhadas antiferromagneticamente uma em relação a outra.

A medida de magneto-resistência e as curvas de acordo com as duas expressões dadas são apresentadas na figura 6.6.1.2, neste caso usamos a medida de magnetização realizada a 2K e a medida de magneto-resistência realizada a 1,8 K. Note que as curvas da simulação da magnetização coincidem com aquela da magneto-resistência somente para campos altos sendo necessário considerar outra contribuição para a $R(H)|_T$ para campos baixos. A estrutura magnética destes compostos, formada por camadas ferromagnéticas (R-C) que interagem entre

si via interação RKKY e através deste mecanismo é estabelecido o estado fundamental magnético do composto. As camadas R-C estão intercaladas por planos de boro e carbono, onde estas últimas introduzem uma forte anisotropia magnética devida ao campo cristalino gerado pelas cargas dos átomos de boro e carbono. Além disso, as interações ferromagnéticas das camadas R-C, ocorrendo no livre caminho médio dos elétrons de condução, influenciam sensivelmente a $R(H)|_T$ o que pode dar uma contribuição a magneto-resistência em baixos campos.

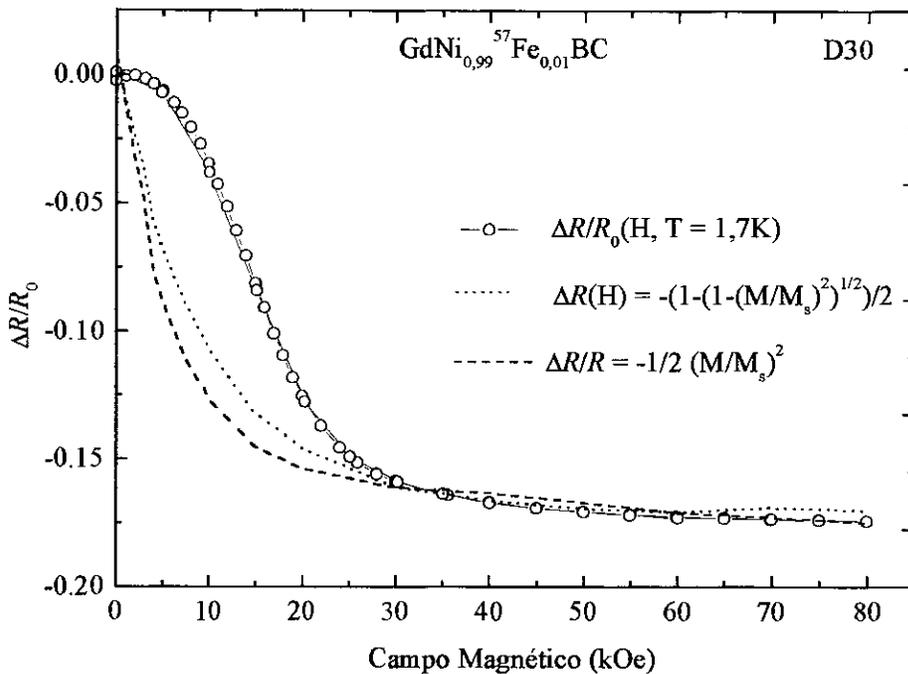


Figura 6.6.1.2 Curva de magneto-resistência do composto de GdNiBC e as simulações de $\frac{\Delta R}{R}$ para este mesmo composto, usando os dados das medidas de magnetização $M(H)|_T$ em $T = 2K$.

Como já apresentamos no capítulo anterior, a anisotropia magnética destes compostos é ainda detectável através de medidas de Mk colocando a amostra em duas posições diferentes em relação ao campo magnético aplicado. A origem da anisotropia da MR no caso dos sistemas ferromagnéticos, foi relatada por Campbell et al. [131], considerando um estado misto de spins opostos devido a interações spin-órbita entre os elétrons de condução e spins

ferromagneticamente alinhados. Estas interações produzem uma assimetria de espalhamento entre "spin-up" e "spin-down" dos elétrons de condução, ou seja, elas tem dois tempos de relaxação diferentes. Como a interação spin-órbita não depende da orientação relativa da corrente e da direção de magnetização, a resistividade de um ferromagneto é anisotrópica.

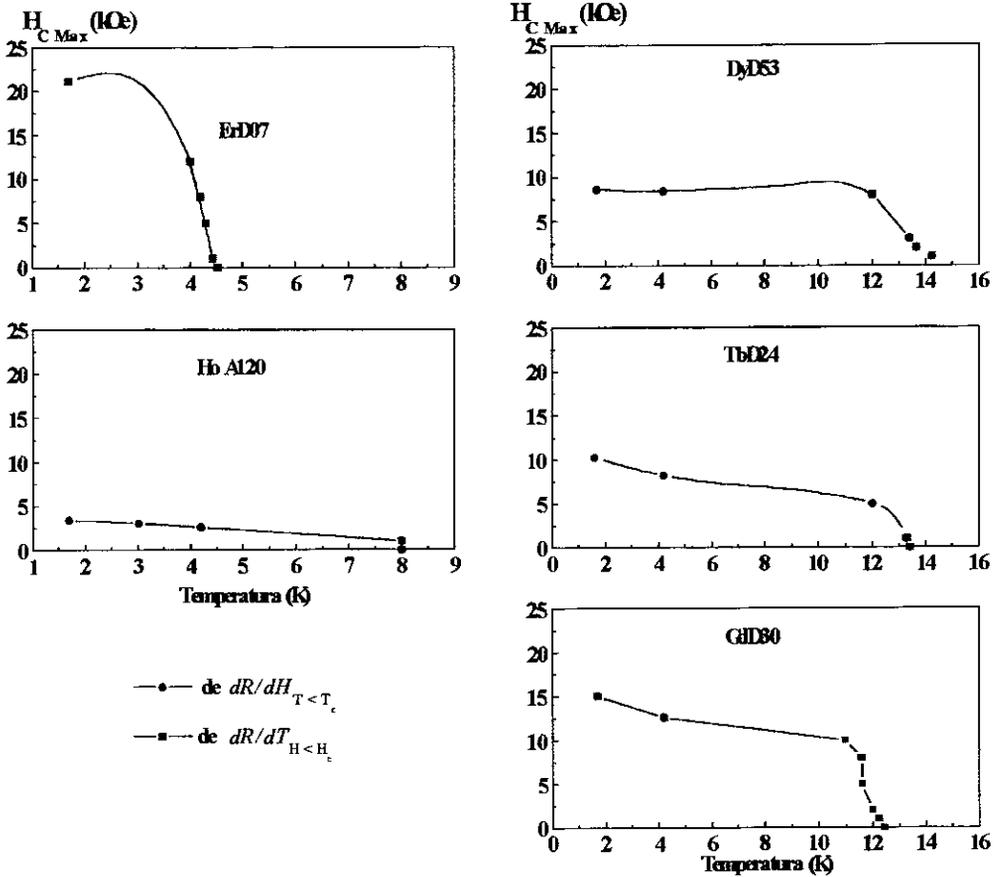


Figura 6.6.1.3 Diagramas de fase nos compostos RNiBC obtido das medidas de magneto-resistência em função do campo e da temperatura como explicado no texto. A ligação entre os pontos é uma ajuda para os olhos.

Finalmente na figura 6.6.1.3 apresentamos os campos críticos nestes compostos que foram obtidos das curvas de resistividade e magneto-resistência para baixas temperaturas ($T < T_M$) usando o critério de máximo valor da derivada. Assim nas curvas de resistividade e magneto-resistência (com campo magnético menor que o campo crítico) em função da temperatura o

valor máximo em $T = T_M (dR/dT)_{T < T_c}$ e das medidas de $R(H)_T$ com $T < T_c$ através da derivada $dR/dH_{H=H_c}$. O comportamento do campo crítico é como esperado e devido ao número pequeno de dados obtidos das nossas medidas não fizemos ajuste algum para obter expressão analítica de H_c em função de T_M . Os valores destes campos críticos estão entre 8 kOe e 22 kOe, sendo comparáveis com aqueles dos compostos da série RNi_2B_2C [11].

6.6.2 $R(T)|_H$

Os dados experimentais das medidas da magneto-resistência em função da temperatura para campo fixo ($R(T)|_H$) foram ajustados, usando as expressões deduzidas para a resistividade devida ao espalhamento dos elétrons de condução pelos momentos magnéticos utilizando o modelo de onda de spin, com a relação de dispersão apropriada para este caso como mencionado no capítulo 2^(*). Em geral todos nossos ajustes são muito sensíveis a faixa de temperatura considerada. Os ajustes foram feitos fixando o valor do gap de acordo com a variação $\Delta(H) = \Delta_0 + g\mu_B H$ com o campo aplicado e deixando ρ_0 e A livres. As variações do parâmetro A para diferentes campos são pequenas $\sim 5\%$.

(*) Múcio Continentino comunicação privada.

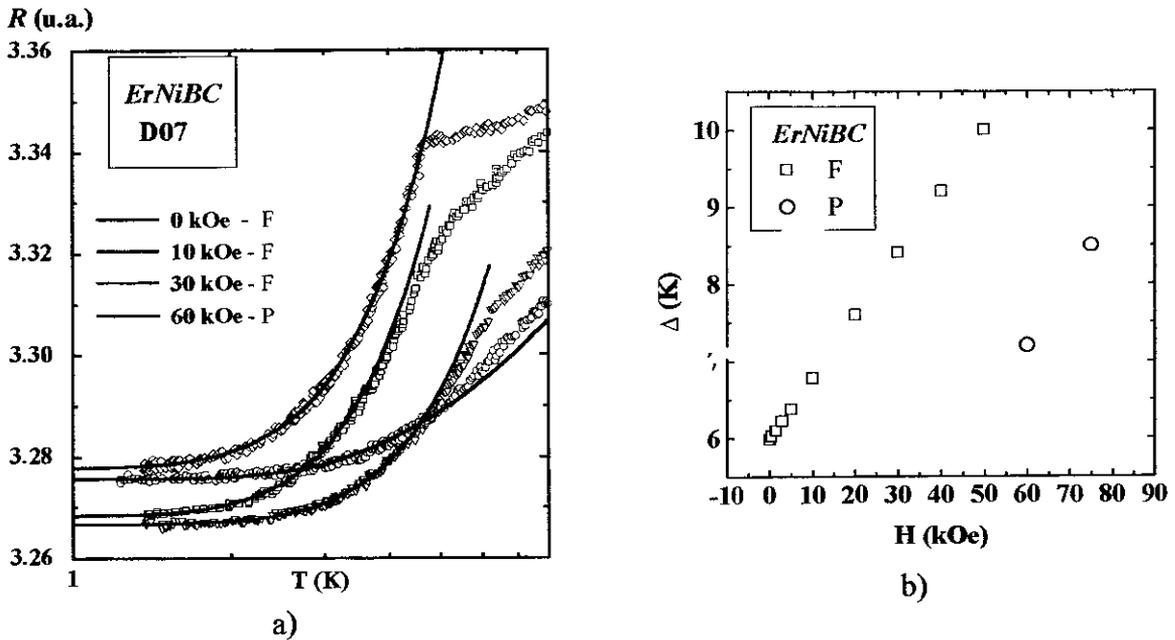


Figura 6.6.2.1 a) Ajustes de algumas curvas de $R(T)|_H$ na amostra ErNiBC (D07), b) comportamento do Δ em função do campo na faixa $0 < H < 75$ kOe.

Nas amostras de ErNiBC e HoNiBC, o comportamento magnético inferido do ajuste das curvas de $R(T)|_H$ é consistente com o resultado das medidas de difração de nêutrons [18]. Assim no composto ErNiBC todas as curvas com campo aplicado menor que H_c são ajustadas pela expressão 2.2.6 com $\Delta(H) = \Delta_0 + g_J \mu_B H$ (vide figura 6.6.3 e tabela 6.6.1) e as curvas com campos magnéticos acima de 40 kOe, que estão acima do valor do campo crítico das ajustadas pela expressão 2.2.20. Como pode ser visto na figura 6.6.3 o ajuste obtido reproduz quase todos os dados experimentais na faixa $T < T_c$ das curvas $R(T)|_H$.

A tabela 6.6.2.1 mostra os valores do gap obtido para campo zero, e também o incremento do Δ com campo ($g_J \mu_B H$) e o tipo de ajuste realizado. Note que os ajustes foram realizados com a expressão para sistemas ferromagnéticos para valores de campo magnético até 50 kOe, e para valores de campo acima de 50 kOe o ajuste foi realizado com a expressão para sistema tipo paramagneto saturado.

H (kOe)	$gJ\mu_B H$	$\Delta(H)$ (K)	tipo de ajuste
0	0	5,98	F
0,5	0,0403	6,02	F
1,5	0,1209	6,1	F
3	0,2418	6,22	F
5	0,403	6,38	F
10	0,806	6,78	F
20	1,612	7,6	F
30	2,418	8,4	F
40	3,224	9,2	F
50	4,03	10	F
60	4,836	7,2	P
75	6,045	8,5	P

Tabela 6.6.2.1 Valores do gap (Δ) e o tipo de ajuste realizado nas medidas de $MR(T)|_H$ na amostra ErNiBC (D07) (F = ferromagnético, P = paramagnético).

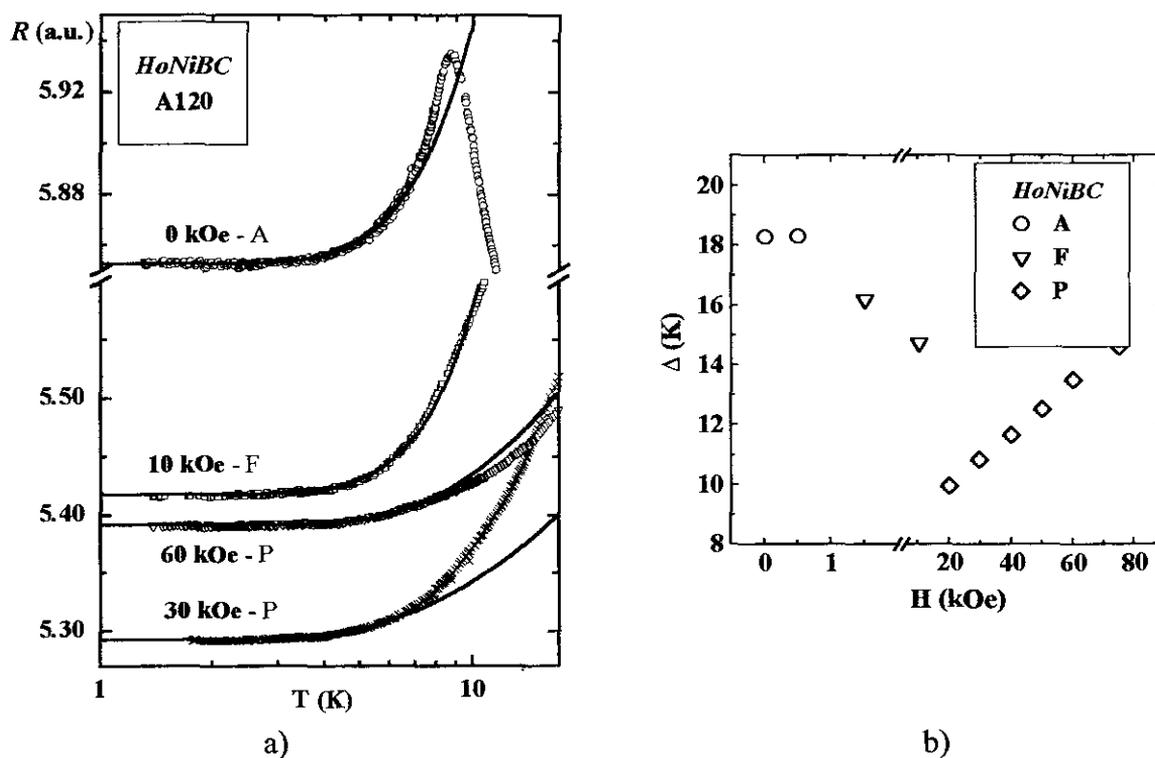


Figura 6.6.2.2 a) Ajustes para algumas curvas de magneto-resistência com valores de campo magnético entre $0 \text{ kOe} < H < 60 \text{ kOe}$ e b) comportamento do Δ em função do campo magnético.

No composto HoNiBC, que é antiferromagnético, os dados experimentais devem ser ajustados em três faixas de campo magnético: $H < H_{c1}$, $H_{c1} < H \sim H_{c2}$, e $H \gg H_{c2}$. onde H_{c1} é o campo crítico da transição de fase de primeira ordem do estado antiferromagnético ao estado spin-flop e H_{c2} o campo crítico da transição de fase spin-flop a fase paramagnética.

Nos compostos policristalinos que foram estudados nesta tese, não foi possível observar o H_{c1} . Assim que parece ser muito pequeno pois para 1,5 kOe já foi necessário ajustar com a expressão para sistemas ferromagnéticos. Para H muito pequeno ($H < H_{c2}$) fizemos os ajustes com a expressão para sistemas antiferromagnéticos (vide eq. 2.2.17), para campos intermédios ($H > 1,5$ kOe) usando a equação 2.2.11 e Δ diminuindo devido a que a variação de Δ com H é da forma $(1-H/H_c)^{1/2}$, ou seja, similar a variação de T_N com H [73]. Para campos magnéticos acima do valor de H_{c2} a expressão utilizada é a 2.2.20. A figura 6.6.4 mostra alguns ajustes realizados nas medidas de MR na amostra HoNiBC (A120) e o comportamento do Δ em função do campo. Os valores do Δ utilizados na figura 6.6.2.2 são apresentados na tabela

6.6.2.2

H (kOe)	$g_J \mu_B H$	$\Delta(H)$ (K)	tipo de ajuste
0	0	18,27	AF
0,5	0,04198	18,3	AF
1,5	0,12594	16,16	F
10	0,8396	14,7	F
20	1,6792	9,95	P
30	2,5188	10,84	P
40	3,3584	11,46	P
50	4,198	12,5	P
60	5,0376	13,5	P
75	6,297	14,6	P

Tabela 6.6.2.2 Resultados dos ajustes das curvas da $MR(T)|_H$ para a amostra HoNiBC (A120) (AF = antiferromagnético).

Nos outros compostos (TbNiBC e DyNiBC) o melhor ajuste das curvas de magneto-resistência para $H < H_{c2}$ foi conseguido com a expressão 2.2.11. com o valor de Δ aumentando com campo (vide figs. 6.6.2.3 e 6.6.2.4 e tabelas 6.6.2.3-4). Este comportamento é consistente com os resultados de medidas de difração de nêutrons e magnetização, já comentados anteriormente, uma vez que as fortes correlações ferromagnéticas nas camadas R-C, nestes dois compostos, influenciam nas medidas de magneto-resistência devido ao fato destas interações terem um alcance da ordem do livre caminho médio dos elétrons. Para campos aplicados $H \gg H_c$ o comportamento das curvas da magneto-resistência está de acordo ao esperado, e o ajuste reproduz o comportamento de magneto-resistência em ampla faixa de temperaturas abaixo de T_M (vide figs. 6.6.2.3). As tabelas 6.6.2.3 apresentam os resultados dos ajustes da $MR(T)|_H$ entre $0 \text{ kOe} < H < 75 \text{ kOe}$.

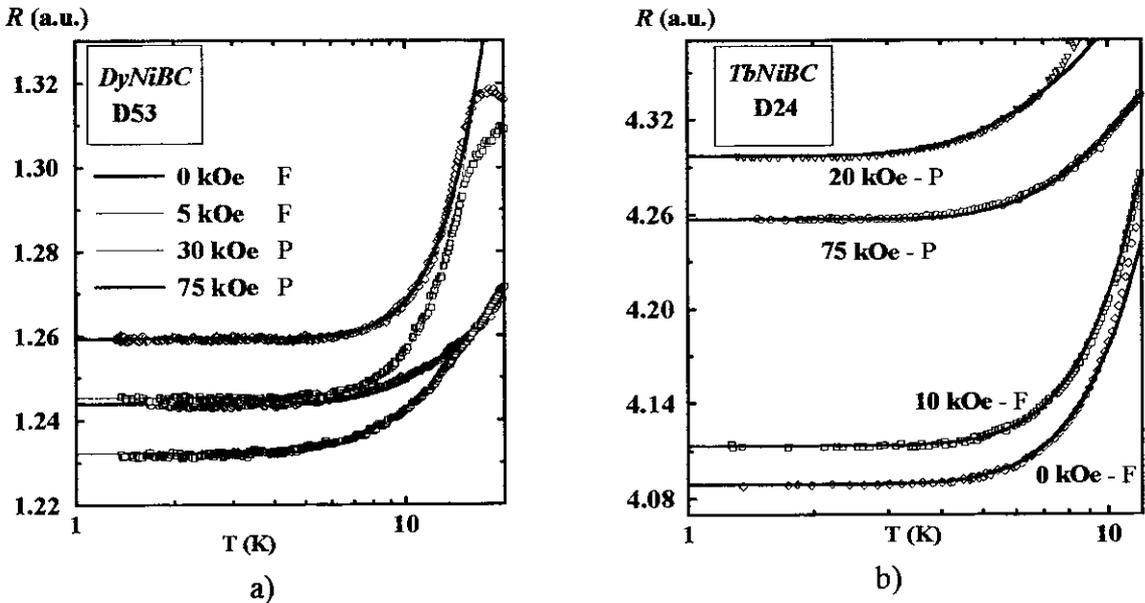


Figura 6.6.2.3 Ajustes das curvas da MR na amostra a) DyNiBC (D53) e b) TbNiBC (D24).

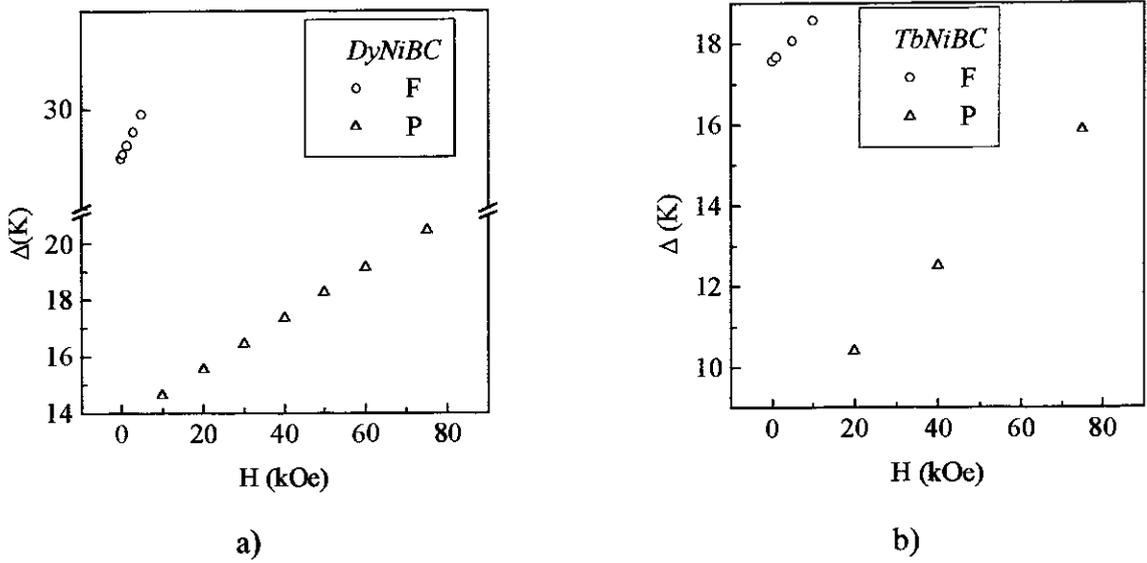


Figura 6.6.2.4 Resultados dos Δ obtidos dos ajustes das medidas de $MR(T)|_H$ nas amostras a) DyNiBC (D53) e TbNiBC D(24).

H (kOe)	$gJ\mu_B H$	$\Delta(H)$ (K)	tipo de ajuste
0	0	29,5	F
0,5	0,04478	29,54478	F
1,5	0,13434	29,63434	F
10	0,89557	14,6557	P
20	1,79114	15,55114	P
30	2,68671	16,44671	P
40	3,58228	17,34228	P
50	4,47785	18,23785	P
60	5,37342	19,13342	P
75	6,71678	20,47678	P

Tabela 6.6.3 Resultados dos ajustes da $MR(T)|_H$ na amostra DyNiBC (D53).

H (kOe)	$gJ\mu_B H$	$\Delta(H)$ (K)	tipo de ajuste
0	0	17,56	F
1	0,10075	17,66075	F
5	0,50375	18,06375	F
10	1,0075	18,5875	F
20	2,015	10,4	P
40	4,03	12,5	P
75	6,71678	20,47678	P

Tabela 6.6.4 Resultados dos ajustes das medidas de $MR(T)|_H$ na amostra TbNiBC (D24).

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Preparamos amostras policristalinas, de boa qualidade, pertencentes a série RNiBC R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, e estudamos suas propriedades magnéticas por medidas de transporte e magnéticas. Durante a elaboração desta tese apareceram alguns resultados relativos aos compostos de Gd, Ho, Er e Yb porém não existe nada sobre os compostos TbNiBC e DyNiBC, nem sobre a preparação de amostra monocristalina da série 1111.

As diferenças estruturais ao longo da série RNiBC podem ser seguidas através do comportamento de certas propriedades que são diferentes da série RNi₂B₂C. Enquanto que na primeira C é constante, na série 1221 este parâmetro decresce com o aumento do raio iônico. O parâmetro a (= b) apresenta o mesmo comportamento nas duas séries, crescendo com o raio iônico da terra rara. Outra diferença importante aparece na estrutura eletrônica de bandas que foi calculada para os compostos de LuNiBC e LuNi₂B₂C, e relatada na literatura. Estas diferenças entre as duas séries de compostos se refletem nas suas propriedades magnéticas. Por exemplo, na série RNiBC o composto ErNiBC apresenta ferromagnetismo para T < 4,5K e o HoNiBC é antiferromagnético enquanto que na série 1221 todos os compostos apresentam diferentes formas de estrutura antiferromagnética ou helicoidal.

Ao longo da série RNiBC há um desvio do comportamento esperado para dependência de temperaturas de ordem com a terra rara, pois seus valores não seguem uma relação simples do fator de *de Gennes*, como é esperado para sistemas onde a interação dominante é do tipo

RKKY. Esta anomalia no comportamento de T_N pode ser atribuída a forte interação de campo elétrico cristalino, e também outros efeitos:

- 1.- As fortes interações ferromagnéticas nas camadas R-C podem induzir efeitos de curto alcance, por exemplo, a interação dipolar ou talvez uma interação de super-troca através dos átomos de carbono, devido a disposição dos átomos de terra rara na estrutura cristalina.
- 2.- Variações da densidade de estados $N(E_F)$ através de toda a série RNiBC como consequência da variação do ângulo entre as ligações B-Ni-B.

Como na série RNi_2B_2C também existe forte interação do campo cristalino, mudança da densidade de estados eletrônica, e apesar disso a temperatura de Néel dos compostos 1221 segue razoavelmente a escala de *de Gemmes*, devemos considerar a ocorrência de outros tipos de interações além das acima mencionadas. Por exemplo, os compostos DyNiBC e TbNiBC, que apresentam comportamento predominantemente ferromagnético, de acordo com medidas preliminares de difração de neutros e os ajustes das medidas de resistividade e magneto-resistência. Este comportamento pode ser consequência da forte interação ferromagnética entre os íons R nas camadas R-C que ocorrem no livre caminho médio dos elétrons podendo ser evidenciadas nas medidas de transporte. Estas interações ferromagnéticas podem perturbar as interações do tipo RKKY responsáveis pelo ordenamento magnético de longo alcance o que é refletido no valor de T_M . Isto é compatível com o valor positivo de θ_P obtido através do ajuste Curie Weiss da susceptibilidade, apesar do comportamento da $\chi(T)$ ser do tipo antiferromagnético.

A estrutura magnética para campo zero somente foi determinada, por outro grupo, para o ErNiBC e o HoNiBC, não sendo conhecida para os outros elementos da série. Nossas amostras de DyNi¹¹BC e TbNi¹¹BC, que preparamos para esse fim, estão sendo estudadas por

J. Lynn no NIST, nos Estados Unidos, usando a técnica de difração de nêutrons. Os resultados preliminares mostram duas transições; uma ferromagnética-paramagnética e uma antiferromagnética-ferromagnética com temperaturas de ordem muito próximas uma da outra, que coexistem a 4,2K. No DyNiBC a fase ferromagnética tem $T_c = 17K$ e a antiferromagnética à 13K, no TbNiBC a ferromagnética tem $T_c = 17K$ e a antiferromagnética à 12K. A fase predominante é a ferromagnética. Estas informações são bastante preliminares pois não há evidencia de que as duas transições correspondam a fases estruturais "diferentes", sendo ambas compatíveis com a estrutura cristalina de LuNiBC.

Os dados experimentais das medidas de difração de nêutrons, são consistentes com o comportamento crítico descrito pelo modelo de campo médio. Porém é necessário um estudo mais detalhado destes dois compostos, já que recentemente foram realizadas medidas de μ SR, nas mesmas amostras utilizadas para medidas de nêutrons, onde foram observadas as flutuações dos momentos magnéticos acima da temperatura de ordem, o que não é típico de sistemas ferromagnéticos nem antiferromagnéticos, e sim de um sistema com magnetismo não colinear (canted) ou frustrado. Medidas de magnetização realizadas por Dirk Mienert na Alemanha, nessas mesmas amostras, (pelo método de amostra vibrante) são compatíveis tanto com o comportamento de spin frustrado como com efeitos de pinning nas camadas R-C.

O composto de GdNiBC não teve nenhum estudo de sua estrutura magnética, (relatado na literatura) isto porque a alta seção de choque para absorção de nêutrons por parte do átomo de Gd torna a realização de medida de difração de nêutrons muito complicada.

Quanto às propriedades de transporte, todos os compostos da série RNiBC apresentam comportamento metálico para temperaturas acima de $T = 150K$. Para $T < 150K$ a resistência diminui até um mínimo, acima da temperatura de transição magnética. Este mínimo é atribuído

às flutuações magnéticas dos momentos das terras raras a baixas temperaturas próxima a transição magnética.

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 descrito já no capítulo 6 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. No caso do HoNiBC, antiferromagnético, uma contribuição a resistividade a $T < T_N$ é acrescentada devido ao efeito de superzona na superfície de Fermi, uma vez que na estrutura cristalina deste composto as camadas R-C são periódicas. Para os compostos DyNiBC e TbNiBC o ajuste dos dados experimentais pode ser realizado unicamente usando a relação para sistemas ferromagnéticos, o 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.

As medidas de resistividade sob pressão mostram um comportamento diferente para os compostos de TbNiBC e HoNiBC, que seria compatível com um posicionamento diferente do nível de Fermi em cada um destes compostos em relação ao do composto de LuNiBC.

O comportamento da magneto-resistência é consistente também com o tipo de ordenamento magnético destes compostos e com o comportamento esperado do gap em função do campo ($\Delta(H)$) o qual depende do tipo de ordenamento magnético e dos valores de campo magnético aplicado.

Finalmente, os campos críticos dos compostos $RNiBC$, obtidos através das medidas de transporte, são menores que 25 kOe e são comparáveis com aqueles, relativos a transição magnética, nos compostos do sistema RNi_2B_2C .

APÊNDICE 1

A.1 Difração de Nêutrons

O nêutron é uma partícula que possui spin $\frac{1}{2}$ e momento magnético $\mu_n = 1,913\mu_N$, sendo μ_N o magneton de Bohr nuclear. Além disso o comportamento ondulatório dos nêutrons com comprimento de onda (λ) relacionado através da expressão, $E_K = \frac{9,51 \times 10^2}{\lambda^2 (\text{Å}^2)}$, onde E_K é a energia do nêutron, sendo a $\lambda(300\text{K}) = 1,81 \text{ Å}$, ou seja na faixa do comprimento de onda dos raios X. Esta característica dos nêutrons permite sua utilização na determinação da estrutura cristalina nos materiais como na técnica de difração de raios X.

A diferença dos raios X, os nêutrons não apresentam um único comprimento de onda ao ser monocromatizados, do feixe monocromatizado possui λ compreendido em uma faixa estreita $\Delta\lambda$, limitando sua resolução para a reflexão de Bragg.

Nos materiais não magnéticos a interação principal do nêutron é com os núcleos do átomos. A seção de choque correspondente a esta interação é dada por:

$$\sigma = 4\pi r^2 v \frac{\left| \left(\frac{b}{r} \right) e^{ikr} \right|^2}{v \left| e^{-ikz} \right|^2} \quad (\text{A.1.1})$$

Onde r é o raio do núcleo, v é a velocidade do nêutron incidente, b é uma quantidade complexa que é proporcional a amplitude do nêutron espalhado, $k = 2\pi/\lambda$ é o vetor de onda do nêutron incidente. A função de onda do nêutron espalhado pelo núcleo é $(b/r)e^{ikr}$ logo:

$$\sigma = 4\pi^2 b^2 \quad (\text{A.1.2})$$

onde $b = v \frac{\left| \left(\frac{b}{r} \right) e^{ikr} \right|^2}{v |e^{-ikz}|^2}$, este termo dá informação sobre o tipo de espalhamento, entre o

nêutron e o núcleo do átomo. Este espalhamento pode ser: elástico, ou seja quando não há transferência de momento linear do nêutron ao núcleo, e inelástico quando houver transferência de momento. O espalhamento é coerente quando o parâmetro b dos feixes incidente e espalhado são iguais. Caso contrário o espalhamento é dito incoerente. O espalhamento incoerente tem lugar quando quando a interação entre o nêutron e o material apresenta uma das seguintes características:

- O nêutron interage com um material onde existem núcleos de diferentes tamanhos.
- Quando houver interação entre o spin do nêutron com o momento nuclear, se os momentos nucleares estiverem alinhados aleatoriamente.
- Nos sistemas que apresentam paramagnetismo.

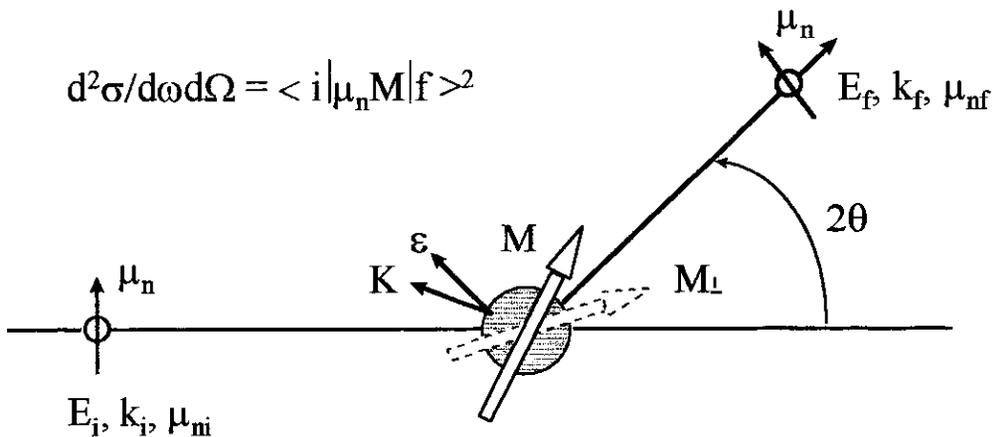


Figura A.1.1 Diagrama da interação de espalhamento do nêutron com o átomo magnético, onde pode ser observado o estado inicial e final do momento magnético, momento linear, e energia do nêutron. O vetor K está na direção perpendicular ao momento do átomo, o vetor ϵ está na direção de espalhamento do neutrom.

Nos átomos magnéticos, além da interação do nêutron com o núcleo, existe a interação entre o spin do nêutron e o momento do átomo. A figura A.1.1 mostra o esquema desta interação. Como pode ser observado a interação entre os momentos dos nêutrons e o momento do átomo é através da componente perpendicular do momento atômico M_L , retomaremos isto mais adiante. A interação entre o nêutron e os momentos dos átomos depende se os spins do material estiverem correlacionados ou não. Podemos distinguir dois casos: espalhamento paramagnético, quando não existe correlação entre os spins no material, e o espalhamento em sistemas ferromagnéticos e/ou antiferromagnéticos.

A.1.1 O espalhamento paramagnético

Nos sistemas paramagnéticos os spins não estão correlacionados entre si e sua direção é aleatória, a aplicação de um campo magnético nestes sistemas induz o alinhamento dos spins apontando na direção do campo magnético. O. Halpern e M. H. Johnson [132] demonstraram que íons paramagnéticos possuem uma seção eficaz diferencial por ângulo sólido, devida ao espalhamento com nêutrons que é da forma:

$$d\sigma = \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right) f^2 \quad (\text{A.1.3})$$

onde S é o momento do spin do átomo, e a carga do elétron, m a massa do elétron, c a velocidade da luz, e γ é o momento magnético do nêutron, e o f é o fator de forma do espalhamento. A presença do fator de forma neste caso, e sua ausência no espalhamento entre o nêutron e o núcleo, é devida a que os elétrons que determinam o momento magnético do átomo estão distribuídos sobre uma região de espaço onde as distâncias entre estes elétrons são da ordem do comprimento de onda do nêutron.

A.1.2 Espalhamento por sistemas ferromagnéticos e antiferromagnéticos

No caso dos sistemas onde os momentos magnéticos dos átomos estão alinhados ferro ou antiferromagneticamente, a seção eficaz diferencial por ângulo sólido é da forma:

$$d\sigma = q^2 S^2 \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right) f^2 \quad (\text{A.1.4})$$

onde q é o vetor da interação magnética definida por $\vec{q} = \hat{\varepsilon}(\hat{\varepsilon} \cdot \hat{K}) - \hat{K}$ sendo \hat{K} o vetor unitário na direção perpendicular à direção do momento magnético do átomo, $\hat{\varepsilon}$ o vetor unitário na direção do espalhamento do nêutron.

A quantidade $p = \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right) S f$ é denominada amplitude de espalhamento magnético e é análoga ao b , do espalhamento entre o nêutron e o núcleo. A seção eficaz diferencial total de um átomo em forma generalizada igual a [133]:

$$d\sigma = b^2 + 2bp\vec{q} \cdot \vec{\lambda} + p^2 q^2 \quad (\text{A.1.5})$$

onde $\vec{\lambda}$ é um vetor de polarização do nêutron incidente. No caso do nêutrons não polarizados a expressão A.1.5 fica reduzida em dois termos:

$$d\sigma = b^2 + p^2 q^2 \quad (\text{A.1.6})$$

Onde o primeiro provém a interação do núcleo com o nêutron e o segundo da interação do nêutron com o momento magnético do átomo.

Referencias

- [1] R. Nagarajan,, C. Mazumdar, Z. Hossain, S. K. Dhar, K. V. Gopalakrishnan, L. G. Gupta, C. Godart, B. D. Padalia e R. Vijayaraghavan. *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 274.
- [2] Z. Ban, M. Sikirica. *Acta Cryst.* 18 (1965) 594.
- [3] A. Szytula, *Handbook of Magnetic Materials*, volume 6, cap 2, eds. K. H. J. Buschow, North-Holland, Elsevier Science Publisher, B. V. Amsterdam 1991.
- [4] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R. V. Van Dover, R. J. Feler, K. Misuhasi, J. O. Lee, H. Eisaki, e S. Uchida. *Nature* 367 (1994) 252.
- [5] O. Fischer, *Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances*, editado por K.H.J. Buschow e E. P. Wohlfarth, volume 5, Elsevier Science Publishers, North Holand, Amsterdam, 1990.
- [6] A. Yatskar, N.K. Budraa, W.P.Beyermann, P.C. Canfield e S.L.Bud'ko. *Phys. Rev. B*, 54 (1996) R3772.
- [7] L. C. Gupta, R. Nagarajan, Z. Hossain, C. Mazumdar, S. K. Dhar, C. Godart, C. Levy-Clement, B. D. Padalia, e R. Vijayaraghavan. *J. Magn. & Magn. Mater.* 140-144 (1995) 2053.
- [8] 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. Mizunhahi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. A. Carter e S. Uchida. *Nature* 367 (1994) 146.
- [9] B.K. Cho, P.C. Canfield e D.C. Johnston. *Phys. Rev. B.* 52 (1995) R3844.
- [10] H. Eisaki, H. Takagi, R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., K. Mizuhashi, J. O. Lee, e S. Uchida. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 647.
- [11] B. Cho, *Anisotropic Superconducting and Normal State Magnetic Properties of Single Crystal of RNi_2B_2C ($R = Y, Gd, Dy, Ho, Er$ and Tm)*, tese de doutorado Iowa State University, Ames, 1995.
- [12] J. W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S. K. Sinha, Z. Hossain, L. C. Gupta e R. Nagarajan. *Phys. Rev. B.* 55 (1997) 6584.
- [13] T. E. Griegist, J. W. Lynn, Q. Huang, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewski, e W. F. Peck, Jr. *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2756.
- [14] A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, J. Zarastky, P. Devernagas, B. K. Cho, D. C. Johnston e B. Sernlieb. *Phys. Rev. B.* 50 (1994) R9668.

- [15] M. Ishikawa e Ø. Fisher. *Solid State Commun.* 23 (1977) 37.
- [16] S. K. Sinha, G. W. Crabtree, D. G. Hinks e H. A. Mook. *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 950.
- [17] L. Gao, X. D. Qiu, Y. Cao, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue e C. W. Chu. *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 9445.
- [18] L. J. Chang, C. V. Tomy, D. M^CK Paul, N. H. Andersen e M. Yethiraj. *J. Phys.: Condens. Matter.* 8 (1996) 2119.
- [19] L. F. Mattheiss. *Phys Rev. B.* 49 (1994) 13279.
- [20] S. L. Bud'ko, M. B. Fontes, M. A. Continentino e E. Baggio-Saitovitch. *Physica B.* 217 (1995) 111.
- [21] D. R. Sánchez, H. Micklitz, M. B. Fontes, S. L. Bud'ko e E. M. Baggio-Saitovitch. *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 507.
- [22] D. R. Sánchez, H. Micklitz, M. B. Fontes e Elisa Baggio-Saitovitch. *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) L229.
- [23] X. Z. Zhou, H. P. Kunkel e Gwyn Williams. *J. Phys.: Condens. Matter.* 8 (1996) L483.
- [24] N. H. Anderson e H. Smith. *Phys. Rev. B* 19 (1979) 384.
- [25] F. O. Steglisch, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz e H. Schäfer. *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1892.
- [26] I. Felner e I. Nowik. *J. Phys. & Chem. Solids*, 45 (1984) 419.
- [27] I. Felner e I. Nowik. *J. Phys. & Chem. Solids*, 46 (1985) 681.
- [28] M. N. Groshev, M. D. Komerlin, E. M. Levin, R. V. Luciv, N. M. Miftahov, Y. P. Smirnov, A. E. Sovjestnov, A. V. Tjunis, V. A. Shaburov, R. I. Yasnickii, S. M. Kusmina e V. I. Petrova. *Fiz. Tverd. Tela* 28 (1987) 2711.
- [29] B. Coqbin, *The Electronic of Rare Earth Metals and Alloys*, cap. 1, Academic Press Londres 1977.
- [30] W. Schlabitz, J. Baumann, G. Neuman, , D. Plümacher, e K. Reggetin, *Crystalline Field Effects in f-Electron Magnetism*, eds. R. P. Guertin, W. Suski. e Z. Zolnierek. Plenum, New York, 1982).
- [31] A. Budkowski, J Leciejewicz e A.Szytula. *J. Magn. & Magn. Mat.* 67 (1987) 316.
- [32] M. A. Ruderman e C. Kittel, *Phys. Rev.* 96 (1954) 99.

- [33] T. Kasuya. *Prog. Theor. Phys.*, 16 (1956) 58.
- [34] K. Yosida. *Phys. Rev.* 106 (1957)893.
- [35] B. I. Bleaney e B. Bleaney, *Electricity and Magnetism* Clarendon Press, Oxford p. 621.
- [36] D. R. Noakes e G. K. Shenoy. *Phys. Lett. A* 91 (1982) 35.
- [37] M. T. Hutchings, *Solid State Physics*, vol. 16 eds. H. Seitz, D. Turnbull, Academic New York, 1964, p. 227.
- [38] A. Kozłowski, Thesis Inst. of Physics Polish Academy of Sciences, Warszawa, Polonia (1986).
- [39] G. A. Stewart e J. Zukrowski. *Crystalline Field Effects in f-Electron Magnetism*. eds. R.P. Guertin, W. Suski, and Z. Zolnierok. Plenum, New York, 1982 p. 319.
- [40] K. Latka, H. Schmidt, V. Oestreich, F. Götz e G. Czjek, Progress Report IAK Kernforschungszentrum, Karlsruhe, p. 79.
- [41] G. K. Shenoy, D. R. Noakes, e D. G. Hinks. *Solid State Commun.* 42 (1982) 411.
- [42] F. R. Boer, J. Klaasse, P. Veenhuizen, C. D. Bredl, U. Gottwick, H. M. Mayer, L. Pawlak, U. Rauchschwalbe, H. Spille, e F. Steglich. *J. Magn. Magn. Mat.* 63&64 (1987) 91.
- [43] F. Steglich, C. Geibel, S. Horn, U. Ahleim, M. Lang, G. Sperm, A. Loidl, A. Krimmel e W. Assmusa. *J. Magn. & Magn. Mater.* 90-91 (1990) 383.
- [44] T. Endstra, G. J. Niewentuijs e J. A. Mydosh. *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 9595.
- [45] Doniach, S., *Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena*, ed. R. D. Parks, Plenum, New York, 1977.
- [46] N. V. Brandt e V. V. Moshchalkov. *Adv. Phys.*, 33 (1984) 373.
- [47] E. V. Sampathkumaran e I. Das, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 8631.
- [48] M. B. Fontes. *Estudos das Propriedades Magnéticas e de Transporte dos Sistemas Intermetálicos de $Ce(Ru_{1-x}M_x)_2Ge_2$, $M = Au, Fe$* , Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Niterói, 1995.
- [49] L. C. Gupta, R. Nagarajan, Z. Hossain, C. Mazumdar, S. K. Dhar, C. Godart, C. Levy-Clement, B. D. Padalia e R. Vijayaraghavan. *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144 (1995) 2053.

- [50] E. Alleno, Z. Hossain, C. Godart, R. Nagarajan e L. C. Gupta. Phys. Rev. B, 52 (1995) 7428.
- [51] B. K. Cho, M. Xu, P. C. Canfield, L. L. Miller e D. C. Johnston. Pys. Rev. B 52 (1995) 3676.
- [52] J. W. Lynn, Q. Huang, S. K. Sinha, Z. Hossain, C. Godart, L. C. Gupta e R. Vijayaraghavan. J. Appl. Phys. 79 (1996) 5857.
- [53] S. K. Sinha, J. W. Lynn, T. E. Griegerreit, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. Nagarajan, e C. Godart. Phys. Rev. B 51 (1995) 681.
- [54] J. Zarestky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield, P. Dervenagas, B. K. Cho, e D. C. Johnston. Phys. Rev. B 51 (1995) 678.
- [55] C. Detlefs, A.I. Goldman, C. Stassis, P.C. Canfield e B.K. Cho. Phys. Rev. B 53 (1996) 6355.
- [56] T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski e W. F. Peck, Jr. Nature 367 (1994) 254.
- [57] S. K. Dhar, R. Nagarajan, Z. Hossain, C. Godart, L. C. Gupta e R. Vijayaraghavan. Phys. Solid State Commun. 98 (1996) 985.
- [58] A.A. Abrikosov e L.P. Gor'kov. Sov. Phys. JETP 12 (1961) 1243.
- [59] C. C. Lai, M. S. Lin, Y. B. You e H. C. Ku. Phys. Rev. B. 51 (1995) 420.
- [60] Z. Zeng, Diana Guenzburger, D. E. Ellis e E. M. Baggio-Saitovitch. Physica C 271 (1996) 23.
- [61] P. Fulde e I. Peschel. Ad. Phys. 21 (1972) 89.
- [62] M. B. Maple *Superconductivity in Ternary Compounds II*, Topics in Current Physics, 34. eds. M. B. Maple, and Ø. Fischer Springer Berlin, 1982 p. 97.
- [63] P. Dervenagas, J. Zarestky, C. Stassis, A. I. Goldman, P. C. Canfield e B. K. Cho. Physica B, 212 (1995) 1.
- [64] Q. Huang, A. Santoro, T.E. Grigereit, J.W. Lynn, R.J. Cava, J.J. Krajewski e W.F. Peck, Jr. Phys. Rev. B. 51 (1995) 3701.
- [65] A. I. Goldman, C. Stassis, P.C. Canfield, J. Zarestky, P. Dervenagas, B.K. Cho, D.C. Johnston e B. Sternlieb. Phys. Rev. B. Rapid Comm. 50 (1994) R9668.
- [66] L. J. Chang, C. V. Tomy, D. McK. Paul e C. Ritter. Phys. Rev. B 54 (1996) 9031.

- [67] S.L. Bud'ko, M. Elmassalami, M.B. Fontes, J. Mondragón, W. Vanoni, B. Giordanengo e E.M. Baggio-Saitovitch. *Physica C*, 243 (1995) 183.
- [68] Y. Y. Sun, I. Rusakova, R. L. Meng, Y. Cao, P. Gautier-Picard e C. W. Chu. *Physica C* 204 (1994) 435.
- [69] H. F. Braun, C. U. Segre e F. Acker. *J. Magn. & Magn. Mater.* 251 (1981) 117.
- [70] M.B. Maple, *Ternary Superconductors*, ed. G.K. Shenoy, B.D. Dunlap e F.Y. Fradin, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [71] M. E. Lines, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3766.
- [72] S.L. Bud'ko, G.B. Demishev, M.B. Fontes e E. Baggio-Saitovitch. *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) L159.
- [73] S.A.M. Mentink, T.E. Mason, S. Süllo, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh e J.A.A. J. Perenboom. *Phys. Rev., B.* 53 (1996) R6014
- [74] R. Coehoorn. *Physica C.* 228 (1994) 331.
- [75] A. K. Gangopadhyay e J. S. Schilling. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 10107.
- [76] X. D. Qui, L. Gao, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue e C. W. Chu. *Phys. Rev. B* 53 (1996) 12318.
- [77] N.W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Ed. Internacional, Saunders College Publishing, New York, 1976.
- [78] N.V. Volkenshtein, V.P. Dyakina e V.E. Starsev. *Phys. Stat. Sol. (b)* 57 (1973) 9.
- [79] P. G. De Gennes e J. Freidel. *J. Phys. Chem. Solids*, 4 (1958) 71.
- [80] T. Kasuya. *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)* 22 (1959) 227.
- [81] H. Yamada e S. Takada. *Prog. Theor. Phys.* 49 (1972) 1828.
- [82] H. Yamada e S. Takada. *Prog. Theor. Phys.* 34 (1973) 51.
- [83] S. Legvold, *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, eds. R. J. Elliotts, Plenum, London, New York, 1972, p. 335.
- [84] A.R. Mackintosh. *Phys. Lett.*, 4 (1963) 140.
- [85] A. A. Abrikosov, *Fundamentals of the Theory of Metals*, North Holland, Amsterdam, 1988.

- [86] K. A. Mc Ewen *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K. A. FG. A. Gscheidner, Jr. and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam 1978) Vol 1 p. 411.
- [87] B. Bleaney e K. W. H. Stevens. Rept. Prog. Phys. 16 (1953) 108.
- [88] K. W. H. Stevens. Proc. Phys. Soc. (London) A65 (1952) 209.
- [89] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princenton Univ. Press, New Jersey, 1957. p. 73.
- [90] A. J. Freeman e R. E. Watson. Phys. Rev. 127 (1962) 2058.
- [91] M. T. Hutchings, *Advances in Research and Application, Solid State Physics*, Vol 16, edis. Frederick Seitz, David Turnbull (Academic Press, New York, London, 1964), p. 227, e referencias.
- [92] Y. L. Wang. Phys. Lett. 35A (1971) 383.
- [93] P. Boutron. Phys. Rev. B 7 (1973) 3226.
- [94] S. K. Dhar, R. Nagarajan, Z. Hossain, E. Tominez, C. Godart, L. C. Gupta e R. Vijayaraghavan. Solid State Commun. 98 (1996) 985.
- [95] Q. Huang, J. W. Lynn, A. Santoro, B. C. Chakoumekos, R. J. Cava, J. J. Krajewski e W. F. Peck, Jr. Physica C, 271 (1996) 311.
- [96] P. Wolfers e J.C. Guitel, Programa de indexação sistemático, Laboratorio de Cristalografia, CNRS/Grenoble, 1993.
- [97] R. A. Pereira, *Transições de Fase estruturais nas parafinas $C_{21}H_{44}$ e $C_{23}H_{44}$* , Tese de Mestrado, CBPF, 1988.
- [98] H. C. Montgomery. J. Appl. Phys. 42 (1971) 2971
- [99] B. F. Logan, S. O. Rice e R. F. Rick. J. Appl. Phys. 42 (1971) 2975
- [100] S. L. Bud'ko, A. N. Voronovskii, A. G. Grapotchenko e E. S. Itskevich. Sov. Phys. JETP 54 (1984) 454.
- [101] S. L. Bud'ko, *Estudo das transições topológicas de elétrons em metais puros (Gd, Re, In) sob pressão*, tese de doutorado, Physical Technical Institute and Institute for High Pressure Physics, Moscou, 1986 (em russo).
- [102] E. Köning, *Magnetic Properties of Coordination and Organo-Metallic Transition Metals Compounds*, Landolt-Börstein, eds. K. H. Hellwege, vol. 2, 1996, p. 14.

- [103] Terry P. Orlando, Kevin A. Delin, *Foundation of Applied Superconductivity*. Massachusetts Institute of Technology. Addison Wesley Publishing Company. Massachusetts 1990.
- [104] H.C.Ku, C.C. Lai, Y.B. You, J.H. Shieh e W.Y. Guan. *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 351.
- [105] Q. W. Yan, B. G. Shen, Y. N. Wei, T. Y. Zhan, Y. S. Yao, b. Yin, C. Dong, F. W. Wang, Z. H. Cheng, P. L. Zhang, H. Y. Gong e Y. F. Li. *Phys. Rev. B*. 51 (1995) 8395.
- [106] M. E. Fischer. *Phil. Mag.* 7 (1962) 1731.
- [107] T. Siegrist, R. J. Cava, J. J. Krajewski e W. F. Peck, Jr. *J. Alloys and Compounds* 216 (1994) 135.
- [108] J. Leciejewicz e A. Szytula. *J. Magn. & Magn. Mater.* 63-64 (1987) 190.
- [109] Z. Hossain, R. Nagarajan, S. K. Dhar e L. C. Gupta. *J. Magn. & Magn. Mater.* 184 (1998) 235.
- [110] M. Elmassalami, S. L. Bud'ko, B. Giordanengo e E.M. Baggio-Saitovitch. *Physica C* 244 (1995) 41.
- [111] H. R. Kirchmayr e C. A. Poldy em *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earth*. Vol 1 eds. K. A. Gschneinder Jr. and L. Eyring, North Holland, Amsterdam, 1979 p. 55.
- [112] F. Acker e H. C. Ku. *J. Low Temp. Phys.* 42 (1981) 449.
- [113] F. Acker e H. C. Ku. *J. Magn. & Mag. Mater.* 24 (1981) 47.
- [114] L. L. Hirst. *Adv. Phys.* 27 (1978) 231.
- [115] M. Elmassalami, B. Giordanengo, J. Mondragón, E. M. Baggio-Saitovitch, A. Y. Takeuchi e J. Voiron. *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 10015.
- [116] D. G. Naugle, K. D. K. Rathnayaka, A. K. Bhatnagar, A. C. Du Mar, A. Parasiris, J. M. Bell, P. C. Canfield e B. K. Cho. *Czechoslovak Journal Of Physics*, 46 (1996) 3263.
- [117] E. V. Sampathkumaran e I. Das. *Phys. Rev. B*. 51 (1995) 8631.
- [118] Mattheiss, *Solid Stat. Commun.* 91 (1994) 587.
- [119] A. P. Guimarães. *Introduction to Magnetism and Magnetic Resonance in solids*. CBPF, 1997.

- [120] A. M. Mulders, P. C. M. Gubbens, U. Gasser, C. Baines e K. H. J. Buschow. *Journal of Mag. & Mag. Mater.* 177-181 (1988) 555.
- [121] L. Chelmicki, J. Leciejewicz e A. Zygmunt. *J. Phys. Chem. of Solids* 46 (1985) 529.
- [122] S. P. Mc Alister, M. Oliver e T. Siegrist, *Solid State Commun.* 69 (1989) 113.
- [123] R. J. Elliot. *Phys. Rev.* 124 (1961) 346.
- [124] J. Yoshimori. *J. Phys. Soc. Jpn.* 14 (1959) 807.
- [125] M. Habenschuss, C. Stassis, S. K. Sinha, H. W. Deckman e F. H. Spedding, *Phys. Rev. B* 10 (1974) 1021.
- [126] P. Bak, *Rept. Prog. Phys.* 45 (1982) 587.
- [127] P. Bak, J. van Boehm. *Phys. Rev.* B21 (1980) 5297.
- [128] M. Elmassalami, E. M. Baggio-Saitovitch e A. Sulpice. *J. Alloys and Compounds* 228 (1995) 49.
- [129] I. R. Fisher, J. R. Cooper e P. C. Canfield. *Phys. Rev. B* 56 (1997) 10820.
- [130] A. Chamberod, C. Cowache, B. Dieny, J. Pierre, O. Redon, B. Rodmacq e S. Texeira. *J. Magn. & Magn. Materials* 140-144 (1995) 507.
- [131] I. A. Campbell, A. Fert e O. Jaoul, *J. Phys. C. Metal Phys. Suppl.* 1 (1970) S95.
- [132] O. Halpern, e M. H. Johnson, *Phys. Rev.* 55 (1939) 898.
- [133] Bacon, *Neutrons Diffraction* Oxford University Press, London, 1955.

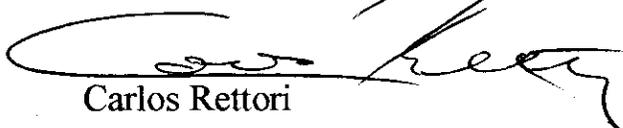
**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DE
TRANSPORTE NO SISTEMA RNiBC
(R = Gd,Tb,Dy,Ho,Er)”**

Julio César Tróchez Mondragón

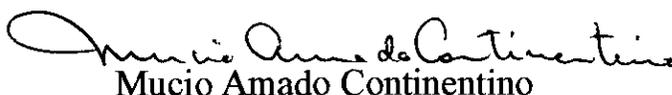
Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente



Carlos Rettori



Mucio Amado Continentino



Amós Troper



Alberto Passos Guimarães Filho



Armando Yoshiaki Takeuchi - Suplente

Rio de Janeiro, 30 de junho de 1998