

Tese de Doutorado
Instituto de Física "Gleb Wataghin"
UNICAMP

**Determinação de estruturas
magnéticas de novos compostos
intermetálicos**

Raimundo Lora Serrano

Orientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antúnez de Mayolo

Co-orientador: Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso

Tese apresentada como requisito para
a obtenção do título de Doutor em Ciências

Campinas
19 de Junho/2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Se68d Serrano, Raimundo Lora
Determinação de estruturas magnéticas de novos compostos intermetálicos / Raimundo Lora Serrano. -- Campinas, SP : [s.n.], 2006.

Orientadores: Carlos Manuel Giles Antúnez de Mayolo e Pascoal José Giglio Pagliuso.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Raios X – Difração magnética. 2. Determinação de estruturas magnéticas. 3. Novos compostos intermetálicos – Síntese. 4. Antiferromagnetismo. 5. Efeitos de campo elétrico cristalino. I. Antúnez de Mayolo, Carlos Manuel. II. Pagliuso, Pascoal José Giglio. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". IV. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Magnetic structure determination of new intermetallic compounds
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. X-ray magnetic diffraction
 2. Magnetic structure determination
 3. New intermetallic compounds – Synthesis
 4. Antiferromagnetism
 5. Crystalline electric field effects
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Pascoal José Giglio Pagliuso
Prof. Marcelo Knobel
Profª Elisa Baggio Saitovitch
Prof. Paulo Cesar de Camargo
Prof. Carlos Rettori
- **Data da defesa:** 19.06.2006
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE RAIMUNDO LORA SERRANO – RA 014718 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 19 / 06 / 2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso (Presidente da Banca) –
DEQ/IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Elisa Maria Baggio Saitovitch – CBPF

Prof. Dr. Paulo César de Camargo – DF/UFPR

Prof. Dr. Marcelo Knobel – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Rettori – DEQ/IFGW/UNICAMP

A mi inolvidable abuelita Gloria.
A mis idolatradas hijas Annette y Alejandra.
A los maestros de mi vida: mis padres
A mi paciente y amada esposa Vera.

Agradecimentos

É impossível chegar ao final de um caminho como este agradecendo somente às importantes pessoas que contribuíram durante esses quatro anos. Por isso, faço questão de agradecer primeiramente aos meus ex-professores ou ex-orientadores da Graduação e Mestrado, hoje grandes amigos, e sem cujo profissionalismo e amizade eu não estaria aqui: o Dr. Pedro Mariño, o Dr. Ernesto Estévez, o Dr. Fidel Guerrero e o Dr. Arbelio Pentón. Gracias Hermanos!!.

Agradeço sinceramente aos meus orientadores de doutorado, Prof. Dr. Carlos Giles e Prof. Dr. Pascoal Pagliuso pelo apoio ao desenvolvimento do grande volume de trabalho e por tudo quanto aprendi ao longo desses anos, ajudando-me na procura pela excelência como físico experimental.

Sou muito grato ao Prof. Dr. Eduardo Granado por ter-me introduzido ao GPOMS, me permitindo usufruir de um invejável ambiente de trabalho criado e guiado pelos Profs. Rettori (a quem também agradeço) e Pascoal, por me auxiliar nas dificuldades no aprendizado da técnica de difração magnética e no processamento dos dados.

Agradeço também a todos aqueles que colaboraram diretamente neste trabalho: ao Dr. Daniel Garcia, pelo suporte teórico com o modelo de campo médio para a simulação dos efeitos de campo cristalino. Ao Dr. Guinther Kellerman, pelo grande suporte no aprendizado dos detalhes técnicos da Linha XRD2 e durante as medidas de difração magnética. Aos pesquisadores Dr. George Srajer e Dr. Jonathan Lang, pela colaboração nas experiências no APS, em Chicago, assim como ao Prof. François de Bergevin e ao Dr. Luigi Paolasini nas medidas do ESRF, Grenoble.

Com grande prazer agradeço também aos meus colegas e amigos do GPOMS, os quais sempre ajudaram e, de certa forma, colocaram seu grão de areia nesta obra. Obrigado Bittar,

Leticie, Melão, Gerivaldo, Wellington, Alexandre. Ao Celso, pela ajuda com a logística dos experimentos (incluindo “compras de última hora”).

Aos colegas do GCARX também agradeço muito. À Cris, pela ajuda nas medidas no ESRF e APS e a posterior discussão dos resultados experimentais. Ao Oscar, pela ajuda com o tempo de medida da difração de raios-x em pó e pelas discussões sobre Rietveld, à Ana Carolina, Carlos Leite, Profa. Iris Torriani, José Luiz.

Obrigado Alexis, pelo tempo “infinito” que “ganhamos” conversando sobre TUDO, inclusive ciência e filosofia, pela ajuda quando se tratava de Quântica, Latex, Bios ou Linux. Obrigado Maria Inés. Obrigado ao Dr. Eugenio, grande homem e amigo e sua querida família (Lourdes, Lemuel, Cuca, Moya).

À minha família, em primeiro lugar por sempre demonstrar sua presença, mesmo na distância, e em segundo lugar por me manter “próximo” das minhas filhinhas.

Agradeço enormemente à linda família da minha esposa, por ter-me ajudado, com seu calor, a lidar com a nostalgia da “outra” família.

Um OBRIGADO à minha esposa e companheira Vera, pelo grande e incondicional amor.

Finalmente, um agradecimento especial ao CNPq, órgão financiador que tornou possível este projeto.

Resumo

Neste trabalho investigamos de forma sistemática as propriedades magnéticas macroscópicas (Susceptibilidade magnética, calor específico, resistividade elétrica) e as estruturas magnéticas de uma nova série de compostos tetragonais isoestruturais $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$ ($R = \text{Gd, Tb, Sm}$; $M = \text{Rh, Ir}$; $m = 1, 2$; $n = 0, 1$) e exploramos suas relações com as interessantes propriedades físicas encontradas em outros compostos desta família, especialmente quando $R = \text{Ce}$, onde tem sido observado um comportamento do tipo férmions pesados com supercondutividade não convencional (USC).

Foram determinadas as estruturas magnéticas dos compostos Gd_2IrIn_8 , GdRhIn_5 , GdIn_3 , TbRhIn_5 , Tb_2RhIn_8 , Sm_2IrIn_8 em amostras monocristalinas de alta qualidade através da técnica de Difração Magnética de Raios-x (DMRX), e encontramos que todos se ordenam antiferromagneticamente com estruturas comensuráveis abaixo da temperatura de ordenamento (T_N) com vetores de propagação $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, respectivamente. Os momentos magnéticos dos íons de terra rara se orientam no plano ab tetragonal no caso dos compostos com $R = \text{Gd}$ e Sm_2IrIn_8 enquanto que no TbRhIn_5 a orientação tem lugar ao longo do eixo c .

Os compostos tetragonais inéditos a base de Tb foram todos sintetizados e caracterizados magnética e estruturalmente, pela primeira vez, dentro deste trabalho. Eles apresentam maior T_N em relação ao composto cúbico TbIn_3 (Tb1-0-3, $T_N \approx 32$ K), similar ao comportamento apresentado pelos compostos tetragonais de $R = \text{Nd}$.

Com relação à direção dos momentos magnéticos no estado ordenado e à evolução de T_N ao longo da série, os nossos resultados estão de acordo com um novo modelo teórico de campo médio, desenvolvido por colaboradores, que considera uma interação de primeiros vizinhos Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) isotrópica e efeitos de campo cristalino (CEF) tetragonal aplicado aos compostos com $R = \text{Ce, Nd e Tb}$. A idéia básica de interpretação dos

nossos resultados, extraída dos resultados do modelo, é que as diferentes direções de ordenamento encontrados para diferentes R são determinadas por efeitos de CEF e que a variação dos parâmetros de CEF tetragonal determina a evolução de T_N . De acordo com isto, nos compostos com $R = \text{Gd}$, onde o momento angular orbital $L = 0$, os efeitos CEF não são importantes, T_N é aproximadamente igual quando se comparam os compostos tetragonais com o cúbico GdIn_3 . Nos outros compostos tetragonais, cuja direção dos momentos tem lugar no plano ab ($R = \text{Ce}$ e Sm), T_N diminui, e aumenta quando a ordem ocorre ao longo do eixo c .

O mecanismo de controle, por efeitos de campo cristalino, do comportamento da orientação dos momentos magnéticos e de T_N pode, em particular, ser extrapolado aos compostos tetragonais de Ce já que a supressão de T_N , combinada com efeitos de hibridização e efeito Kondo, muito importantes nestes casos, podem provocar fortes flutuações magnéticas no plano ab que, pela sua vez, podem ser relevantes no mecanismo de supercondutividade não convencional quase-2D.

Abstract

In this work we present a systematic study of the physical properties (magnetic susceptibility, specific heat and electrical resistivity) and the determination of magnetic structures of a new series of isostructural tetragonal compounds $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$ ($R = \text{Gd, Tb, Sm}$; $M = \text{Rh, Ir}$; $m = 1, 2$; $n = 0, 1$) exploring their relationships with the interesting physical properties found in other compounds of this family, specially when $R = \text{Ce}$ compounds, for whose a heavy fermion behavior with unconventional superconductivity (USC) has been reported.

The magnetic structures have been determined using high quality single crystalline samples of Gd_2IrIn_8 , GdRhIn_5 , GdIn_3 , TbRhIn_5 , Tb_2RhIn_8 and Sm_2IrIn_8 through the resonant x-ray magnetic scattering (RXMS) technique. Our results show that all these systems order antiferromagnetically in commensurate structures below the ordering temperature (T_N) with propagation vectors $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ and $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, respectively. The magnetic moments of rare earth ions are oriented in the tetragonal ab -plane for $R = \text{Gd}$ and Sm_2IrIn_8 compounds, while for the TbRhIn_5 they order along the c -axis direction.

The tetragonal Tb-based compounds were synthesized and characterized for the first time during this work. In these cases T_N is increased when compared to the T_N of the cubic TbIn_3 (Tb1-0-3 , $T_N \approx 32$ K), as has been found for tetragonal Nd-based compounds.

Regarding the magnetic moment directions in the ordered phase and the T_N evolution along the series our results agree with those obtained from a mean field theoretical model, developed by collaborators, which considers an isotropic first-neighbors Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) interaction and tetragonal crystal field effects (CEF) applied to Ce-, Nd- and Tb-based compounds. We can conclude from our results that the CEF effects are responsible in determining the magnetic moment directions for different R ions and varying the tetragonal CEF parameters we can also determine the T_N evolution along the series. According to this

idea, for Gd-based compounds, where the orbital angular momentum $L = 0$ and CEF effects are not important, T_N is approximately the same for the tetragonal compounds when compared with cubic GdIn_3 . For those cases with ordered moments along any *in*-plane direction ($R = \text{Ce}$ and Sm) T_N decreases while it is increased when the moments orientation take place along the *c*-axis.

The CEF effects-driven mechanism to determine the behavior of magnetic moment directions and T_N , well explained by the mean field model, could be extrapolated to Ce-based compounds where combined with hybridization and Kondo effects, whose are very important, may create strong *in*-plane magnetic fluctuations that can mediate the quasi-2D unconventional superconductivity in these systems.

Sumário

Glossário	xviii
Lista de Símbolos	xxi
1 Introdução	1
1.1 A série de compostos intermetálicos $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$	1
1.2 Interações Magnéticas Básicas nos $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$	5
1.3 A escolha de novos compostos.	6
1.4 Estrutura da Tese	12
2 Fundamentos Teóricos	15
2.1 Alguns detalhes teóricos das interações magnéticas	15
2.2 Difração Magnética de Raios-X (DMRX).	17
2.2.1 Fundamentos da DMRX	18
2.2.2 Geometria de espalhamento	22
2.2.3 Regime não-ressonante	25
2.2.4 Vantagens e desvantagens da DMRX	27
3 Técnicas Experimentais	31
3.1 Crescimento dos monocristais	31
3.2 Caracterização por Difração de raios-x	33
3.3 Medidas magnéticas macroscópicas em função da temperatura	34
3.3.1 Susceptibilidade Magnética	34
3.3.2 Calor Específico	34
3.3.3 Resistividade Elétrica	35

3.4	Considerações Práticas para a Difração Magnética de Raios-x . . .	36
3.4.1	Descrição da Linha XRD2 do LNLS	36
3.4.2	As intensidades integradas	40
3.4.3	Experimentos de DMRX ressonante	42
3.4.4	Análise de polarização.	45
4	Propriedades magnéticas dos compostos $TbRhIn_5$ e Tb_2RhIn_8	47
4.1	Resultados da Susceptibilidade, Calor Específico e Resistividade .	47
4.2	Determinação da estrutura magnética: $TbRhIn_5$	53
4.3	Determinação da estrutura magnética: Tb_2RhIn_8	59
4.4	Discussão dos resultados	65
5	DMRX em Gd_2IrIn_8 e $GdRhIn_5$	71
5.1	Determinação das estruturas magnéticas	72
5.1.1	Perfis de energia	72
5.1.2	Variação de temperatura	76
5.1.3	Discussão dos resultados	78
6	Estrutura magnética do Sm_2IrIn_8	81
6.1	O composto Sm_2IrIn_8	81
6.2	Detalhes experimentais	82
6.3	Resultados	83
6.3.1	Linha 4-ID-D, APS	83
6.3.2	Linha ID-20, ESRF	92
6.4	Discussão dos resultados	95
7	Conclusões Gerais	99
A	Simulação do magnetismo $4f$ através de um modelo de campo médio	103
B	Espalhamento Magnético de Raios-x	107
C	DMRX no $GdIn_3$	113
D	Publicações decorrentes desta tese	115
	Referências Bibliográficas	117

Lista de Figuras

Fig. 1.1	Estruturas cristalinas dos compostos $R_mM_n\text{In}_{3m+2n}$	2
Fig. 1.2	Diagrama de Fases para os compostos $\text{Ce}M\text{In}_5$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)	3
Fig. 1.3	Existe relação direta entre c/a e T_c nos Ce1-1-5 e Pu1-1-5?	4
Fig. 1.4	Estruturas magnéticas nos compostos $\text{Ce}_m\text{Rh}_n\text{In}_{3m+2n}$	7
Fig. 1.5	Escala de <i>de Gennes</i> para os compostos $R\text{In}_3$	8
Fig. 1.6	Direção do momento magnético em função do parâmetro B_{20} tetragonal	10
Fig. 2.1	Espalhamento Ressonante	20
Fig. 2.2	Geometria de Espalhamento	22
Fig. 3.1	Fotos dos cristais	32
Fig. 3.2	Foto de um cristal na configuração de 4 pontas	36
Fig. 3.3	Anel de luz síncrotron	37
Fig. 3.4	A linha XRD2 do LNLS	39
Fig. 3.5	Círculos do Difratômetro Huber	40
Fig. 3.6	Orientação das amostras nas experiências de DMRX	43
Fig. 3.7	Espalhamento em condição assimétrica	44
Fig. 3.8	Geometria para medidas de polarização	46
Fig. 4.1	Susceptibilidade magnética do TbRhIn_5 , TbIrIn_5 e Tb_2RhIn_8	48
Fig. 4.2	Susceptibilidade magnética do TbIn_3	49
Fig. 4.3	Calor específico dos compostos TbRhIn_5 , TbIrIn_5 , Tb_2RhIn_8 , TbIn_3	50
Fig. 4.4	Resistividade elétrica dos compostos TbRhIn_5 , TbIrIn_5 e Tb_2RhIn_8	51
Fig. 4.5	Comparação da evolução das propriedades magnéticas considerando diferentes mecanismos de interação	52

Fig. 4.6	Evolução das intensidades magnéticas em função da energia incidente no TbRhIn_5	54
Fig. 4.7	Curvas de varreduras em energia para o TbRhIn_5	55
Fig. 4.8	Intensidades integradas de um pico magnético em função da temperatura	56
Fig. 4.9	Resultados do modelo para determinar a direção dos momentos magnéticos no TbRhIn_5	57
Fig. 4.10	Célula magnética para o TbRhIn_5	58
Fig. 4.11	Comportamento ressonante das intensidades de um pico de carga e outro magnético para o Tb_2RhIn_8	59
Fig. 4.12	Curvas de varreduras de energia para o Tb_2RhIn_8	60
Fig. 4.13	Intensidades integradas para o Tb_2RhIn_8 em função da temperatura . . .	62
Fig. 4.14	Análise de polarização do pico $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ no Tb_2RhIn_8	63
Fig. 4.15	Curvas de varreduras em energia em função da polarização no $\text{Tb}_2\text{-1-8}$.	64
Fig. 4.16	Célula Magnética do Tb_2RhIn_8	65
Fig. 4.17	Modelo de campo médio aplicado ao TbRhIn_5	66
Fig. 4.18	Esquema de níveis de energia obtido através das simulações de efeitos de CEF	68
Fig. 4.19	$T_N/T_{N,1-0-3}$ vs. B_2^0 para o íon Tb^{3+}	69
Fig. 4.20	Modelo de campo médio aplicado ao Tb_2RhIn_8	70
Fig. 5.1	Varredura de energia em torno do pico $(\frac{1}{2}, 0, 4)$ para o Gd_2IrIn_8	72
Fig. 5.2	Direção dos momentos magnéticos no Gd_2IrIn_8	73
Fig. 5.3	Célula magnética do Gd_2IrIn_8	74
Fig. 5.4	Célula Magnética do GdRhIn_5	74
Fig. 5.5	Varredura de energia do pico $(0, \frac{1}{2}, \frac{7}{2})$ para o GdRhIn_5	75
Fig. 5.6	Intensidades integradas em função da temperatura no Gd_2IrIn_8	76
Fig. 5.7	Intensidades integradas em função da temperatura no GdRhIn_5	77
Fig. 6.1	Varredura em energia em função da polarização na borda L_2 do Sm . . .	84
Fig. 6.2	Varredura em energia em função da polarização na borda L_3 do Sm . . .	85
Fig. 6.3	Fator de estrutura magnético para determinar a seqüência ao longo de \hat{c}	86
Fig. 6.4	Cálculo da direção dos momentos para o Sm_2IrIn_8	87
Fig. 6.5	Intensidades integradas não ressonantes no Sm_2IrIn_8	89
Fig. 6.6	Esquema das medidas de variação azimutal	90
Fig. 6.7	Intensidades integradas em função da variação azimutal para o $\text{Sm}_2\text{-1-8}$.	91
Fig. 6.8	Estrutura magnética do Sm_2IrIn_8	92
Fig. 6.9	Experimentos de DMRX com campo aplicado no Sm_2IrIn_8	93
Fig. 6.10	Intensidades integradas pós <i>field-cooling</i>	94
Fig. 6.11	Direção do momento magnético com os dados do ESRF no $\text{Sm}_2\text{-1-8}$. . .	95
Fig. 6.12	Variação de temperatura para o Sm_2IrIn_8	96

Fig. A.1 Interação AFM efetiva entre íons R^{3+} 104

Fig. A.2 Comportamento de T_N em função dos parâmetros de CEF em íons R^{3+} . 104

Fig. C.1 Estrutura magnética do $GdIn_3$ 114

Glossário

AFM - Antiferromagnetismo

APS - Laboratório Síncrotron em Chicago, USA (*Advance Photon Source*, em Inglês)

CEF - Campo Elétrico Cristalino (*Crystal Electric Field*)

DMRX - Difração Magnética de Raios-x

DN - Difração de Neútrons

ESRF - Laboratório Síncrotron em Grenoble, França (*European Synchrotron Radiation Facility*)

HF - *Férmions* Pesados (*Heavy Fermions*)

HFS - *Férmions* Pesados Supercondutores (*Heavy Fermions Superconductors*)

HTSC - Supercondutores de Alta Temperatura Crítica (*High T_C Superconductors*)

INS - Difração inelástica de nútrons (*Inelastic Neutron Scattering*)

NFL - *Non-Fermi-Liquid*)

QCP - Ponto(s) de Criticalidade Quântica (*Quantum Critical Point(s)*)

RKKY - Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

RXMS - *Resonant X-ray Magnetic Scattering*

SCES - Sistemas de Eletrons Fortemente Correlacionados (*Strongly Correlated Electron Systems*)

USC - Supercondutividade não convencional (*Unconventional Superconductivity*)

Lista de Símbolos

- T_N - Temperatura de Néel.
- R - Átomo de Terra Rara; $R = \text{La} - \text{Tb}$.
- M - Átomo de Metal de Transição; $M = \text{Rh}, \text{Ir}$.
- K_{fs} - Interação de troca entre elétrons localizados f e de condução s .
- K_{fsC} - Valor de K_{fs} no Ponto de Criticalidade Quântica (QCP).
- T_C - Temperatura Crítica para o estado supercondutor.
- c/a - Relação entre os parâmetros da rede tetragonal (onde $a = b$ no plano).
- \mathbf{J} - Operador de Momento Angular Total.
- J - Momento angular Total (Módulo).
- L - Momento angular orbital (Módulo).
- S - Momento angular de *spin* (Módulo).
- K_{R-R} - Parâmetro de troca efetivo AFM entre íons de terras raras.
- \mathbf{q} - Vetor de propagação AFM.
- i.e. - isto é.
- $R1-0-3$ - Compostos $R\text{In}_3$, onde $R = \text{La} - \text{Tb}$.
- $R1-1-5$ - Compostos $RM\text{In}_5$.
- $R2-1-8$ - Compostos $R_2M\text{In}_8$.
- \mathbf{Q} - Vetor de Espalhamento do espaço recíproco.

Introdução

1.1 A série de compostos intermetálicos $R_mM_n\text{In}_{3m+2n}$

O interesse por esta família surgiu há pouco mais de cinco anos com a descoberta de supercondutividade não convencional (USC) nos compostos tipo férmions pesados (HF) $\text{Ce}M\text{In}_5$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Co}$) [1–3]. Estes compostos (usualmente chamados de Ce1-1-5) se tornaram centro de extensiva investigação científica por apresentarem uma grande variedade de propriedades físicas interessantes tais como: efeito Kondo, supercondutividade não convencional, ordenamento magnético, comportamento tipo *non-Fermi Liquid* (NFL), e ocorrência de pontos de criticalidade quântica (QCP). Estas propriedades podem ser controladas por dopagem, pressão externa ou campo magnético aplicado, gerando diagramas de fases bastante interessantes com uma riqueza de detalhes sem precedentes para esta classe de compostos [4, 5].

A família $R_mM_n\text{In}_{3m+2n}$ ($R = \text{La-Tb}$; $M = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Co}$; $m = 1, 2$; $n = 0, 1$) é formada por variantes estruturais da cúbica AuCu_3 , apresentando m camadas de $R\text{In}_3$ empilhadas ao longo do eixo c e intercaladas por n camadas de $M\text{In}_2$ [6]. A Fig. 1.1 apresenta três tipos de estruturas correlacionadas dentro da série $R_mM_n\text{In}_{3m+2n}$, da esquerda para a direita: $R_2M\text{In}_8$, $RM\text{In}_5$ e $R\text{In}_3$. Os átomos de terra rara R são representados por esferas azuis escuras maiores; os átomos de metal de transição M , pelas azuis claras menores; e os átomos de In, pelas vermelhas.

A denominação “férmions pesados” dada aos compostos com $R = \text{Ce}$ desta família vem dos enormes valores experimentais do coeficiente γ_e do calor específico eletrônico $C_e = \gamma_e T$ obtidos para estes compostos. O alto valor de γ_e reflete um aumento da massa efetiva m^* das quase partículas que formam o estado metálico renormalizado destes materiais. Nos sistemas HF, m^* pode chegar a ser centenas de vezes a massa do elétron livre, permitindo se entender então a origem da denominação dada a esses compostos.

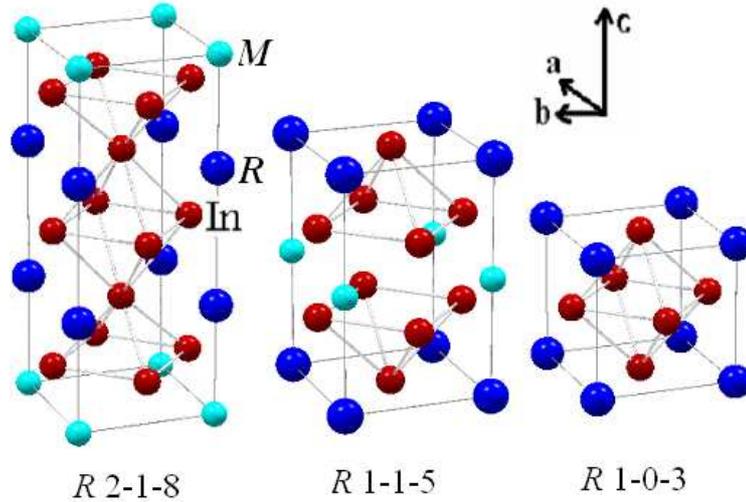


Figura 1.1: Estruturas Cristalinas dos compostos $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$, da esquerda para a direita, Tetragonal $R_2 M \text{In}_8$ (grupo espacial, $P4/mmm$), Tetragonal $R M \text{In}_5$ ($P4/mmm$) e Cúbica $R \text{In}_3$ ($Pm\bar{3}m$), onde $R = \text{La-Tb}$ e $M = \text{Rh, Ir ou Co}$.

No sistema $\text{Ce}M\text{In}_5$, cujas propriedades físicas são marcadas por fortes correlações eletrônicas (Sistemas de Elétrons Fortemente Correlacionados, SCES), foram encontrados valores do coeficiente γ_e da ordem de: $\sim 400 \text{ mJ/molK}^2$ [1], $\sim 750 \text{ mJ/molK}^2$ [2] e $\sim 300 \text{ mJ/molK}^2$ [3] para o CeRhIn_5 , o CeIrIn_5 e o CeCoIn_5 , respectivamente. Se comparamos estes valores com o valor de γ_e para o Cobre (Cu) metálico, de apenas uns poucos mJ/molK^2 [7], cabe então a denominação de “HF” para estes compostos. Logo, os grandes valores de coeficiente γ_e constituem a assinatura experimental destes materiais.

Passemos agora a uma descrição qualitativa simplificada da origem das variadas propriedades de compostos a base de Ce. Quando um átomo de Ce faz parte de compostos intermetálicos e ligas, os elétrons de condução interagem com os elétrons $4f$ localizados do Ce, dando origem a dois efeitos fundamentais: i) a compensação dos momentos magnéticos localizados $4f$ às temperaturas muito baixas, através da “blindagem” pelos elétrons de condução (o chamado efeito Kondo), ii) o aparecimento de uma interação magnética entre os momentos magnéticos dos íons localizados $4f$ vizinhos, mediada pelos elétrons de condução, que tende a estabelecer um estado magneticamente ordenado (interação RKKY). Dessa forma, os variados estados fundamentais em compostos HF de Ce são, de uma maneira geral, o resultado de um delicado balanço entre a interação RKKY e o efeito Kondo através da competição entre diferentes mecanismos microscópicos com suas respectivas escalas de energia. As temperaturas características destas interações dependem da integral de troca K_{fs} entre os momentos localizados e os elétrons de condução. Quando K_{fs} é pequena, as interações RKKY prevalecem, trazendo o ordenamento magnético do sistema. A partir de certos valores de K_{fs} o efeito Kondo atua significativamente, reduzindo a temperatura de ordem. Ocorrerá, portanto, um máximo na curva de T_N vs. K_{fs} . Com o subsequente aumento de K_{fs} , o sistema será conduzido a uma transição de fase quântica em $T = 0 \text{ K}$, em um valor crítico K_{fsC} , denominado QCP.

Historicamente, os compostos HF supercondutores (HFS) têm sido objeto de intensa investigação depois da descoberta do $CeCu_2Si_2$ em 1979 [8], e de outros compostos um pouco mais recentemente [9]. Em alguns casos, a supercondutividade é observada à pressão ambiente, como ocorre em cinco compostos à base de U (UPt_3 , UBe_13 , URu_2Si_2 , UPd_2Al_3 e UNi_2Al_3). Em outros, como em materiais com Ce ($CeCu_2Ge_2$, $CePd_2Si_2$, $CeRh_2Si_2$, $CeIn_3$ e $CeRhIn_5$), o estado supercondutor é induzido pela aplicação de pressão externa. Embora a origem da supercondutividade nos HF permaneça desconhecida, evidências experimentais mostram que este estado ocorre próximo da fronteira entre estados magnéticos e não-magnéticos que resultam das competições descritas no parágrafo anterior e que, qualitativamente, seguem o diagrama de Doniach [9]. Como a ocorrência da supercondutividade é restrita à fronteira com o magnetismo, sugere-se que esta USC dos HF seja mediada por flutuações magnéticas. No caso dos compostos com Ce, acredita-se que a presença do íon magnético de Ce^{3+} – que comumente apresenta efeitos de hibridização dos elétrons $4f$ com a banda de condução, aumentando a massa efetiva m^* – seja fundamental para a ocorrência da supercondutividade.

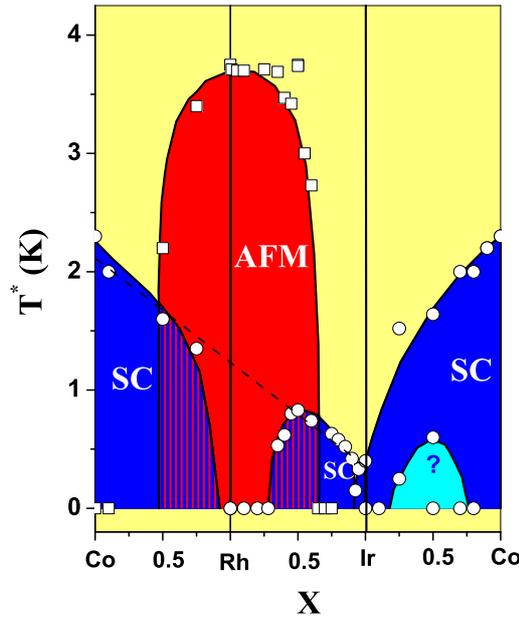


Figura 1.2: Diagrama de Fases para os compostos ternários $CeMIn_5$ ($M = Co, Rh, Ir$) mostrando a aparição do estado supercondutor na fronteira com o magnetismo (ordenamentos AFM) em função da concentração de dopante M e a coexistência de ambos estados [4, 5].

A partir dos primeiros estudos no sistema ternário $CeMIn_5$ ($M = Co, Rh, Ir$) [1–3, 10] ficou demonstrado que o mesmo representava grande oportunidade de exploração dos diferentes tipos de estados fundamentais (incluindo a coexistência de supercondutividade com magnetismo) dentro dos compostos HF em função de parâmetros de controle externos, como pressão e dopagem. Dessa forma, novos estudos seguiram-se no sistema $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$ e um interessante diagrama de fases [4] revelou a considerável semelhança com o diagrama dos su-

percondutores de alta temperatura crítica (HTSC), como se compara na Ref. [11]. Este estudo foi generalizado na Ref. [5] com a inclusão dos diagramas binários de Rh-Co e Ir-Co. A Fig 1.2 apresenta o estudo da Ref. [5], derivado fundamentalmente de medidas de calor específico em monocristais de $\text{Ce}(\text{Rh},\text{Ir},\text{Co})\text{In}_5$. Fica evidente a estabilidade do estado superconductor em função da concentração de Co e Ir como dopantes, fato não usual em compostos HFS (por exemplo, no CeCu_2Si_2), onde o estado superconductor é suprimido com a adição de dopantes [8, 9].

O estudo sistemático do sistema $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$ demonstrou uma intrigante dependência linear entre T_c e a relação c/a dos parâmetros da rede tetragonal à pressão ambiente (tempo depois também confirmada nos compostos $\text{PuCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Ga}_5$ [12], Fig. 1.3), sugerindo a possível relação da supercondutividade magneticamente mediada nos SCES com a dimensionalidade e as estruturas cristalinas onde esta se manifesta, bem como indicando que um aumento do caráter quase-2D nessas estruturas cristalinas pode favorecer a USC.

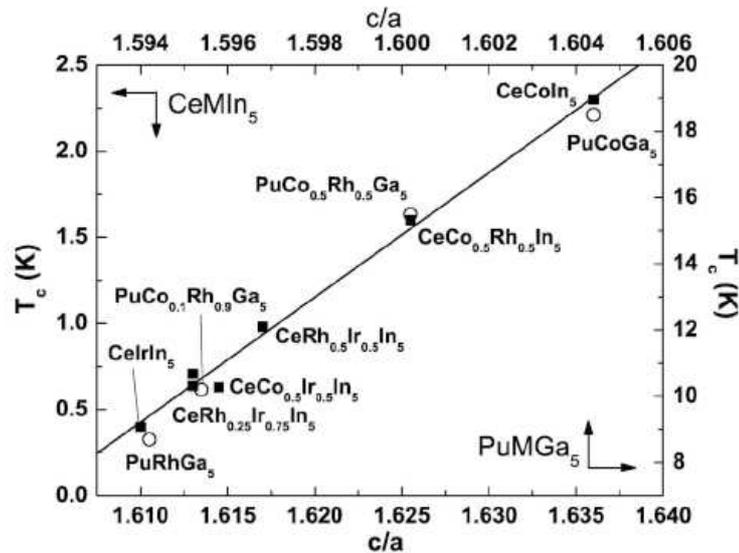


Figura 1.3: Relação c/a dos parâmetros da rede cristalina tetragonal vs. a temperatura de transição supercondutora T_c nos CeMIn_5 ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) (Eixos superior e esquerdo) e PuMGa_5 ($M = \text{Co}, \text{Rh}$) (Eixos inferior e direito). A linha reta representa um ajuste linear dos dados.[5, 12]

Embora os compostos HFS com base no Ce apresentem evidentes comportamentos de HF, também tem sido observado um comportamento de elétrons $4f$ localizados [13–15]. Esta aparente contradição está diretamente relacionada com a questão, ainda em aberto na física da matéria condensada, sobre os detalhes da passagem (*crossover*) de um comportamento magnético de elétrons $4f$ localizados em altas temperaturas para um estado renormalizado de elétrons pesados itinerantes em baixas temperaturas. No entanto, se certas estruturas favorecem o estado USC mediado por flutuações magnéticas, um ponto interessante é entender como estruturas cristalinas de camadas podem afetar tais flutuações, influenciando a anisotropia do campo elétrico cristalino (CEF), a anisotropia do parâmetro de troca, e as propriedades de

transporte (com estrutura de banda quase-2D). Neste sentido, os estudos do magnetismo de sistemas de elétrons $4f$ e, particularmente, as estruturas magnéticas que estes compostos formam abaixo de T_N ao longo da série de compostos $R_mM_nIn_{3m+2n}$ ($R = Nd, Sm, Gd, Tb; M = Rh, Ir; m = 1, 2; n = 0, 1$) e dos actinídeos resultam passos obrigatórios e elucidativos para o entendimento da natureza das propriedades magnéticas destes sistemas, governadas pelas interações RKKY e efeitos de CEF, sem a presença do efeito Kondo e da forte hibridização dos compostos de Ce abaixo de T_K .

Neste contexto se encaixa este trabalho de doutorado: mostramos os resultados da determinação das estruturas magnéticas de 06 compostos da família $R_mM_nIn_{3m+2n}$ e sua importância no entendimento das exuberantes propriedades físicas achadas nos compostos com $R = Ce$. As estruturas magnéticas dos novos compostos magnéticos $TbRhIn_5$, Tb_2RhIn_8 , Gd_2IrIn_8 , $GdRhIn_5$, $GdIn_3$, Sm_2IrIn_8 foram estudadas usando Difração Magnética de Raios-x (DMRX). Os resultados das propriedades macroscópicas (susceptibilidade, calor específico e resistividade) serão discutidos e comparados com os da DMRX. Por último, discutimos os resultados da aplicação de um modelo teórico de campo médio [16] que considera uma interação efetiva AFM entre íons de sítios vizinhos e a hamiltoniana tetragonal de CEF (Cap. 2, Eq. 2.2). O modelo tem sido usado na simulação dos dados experimentais de susceptibilidade e calor específico nos novos compostos com $R = Tb$ ($m = 1, 2; n = 1$) como outra ferramenta de análise da evolução dos efeitos de campo cristalino, na determinação da direção dos momentos magnéticos, bem como no comportamento da T_N ao longo da série para diferentes valores do momento angular total J .

1.2 Interações Magnéticas Básicas nos $R_mM_nIn_{3m+2n}$

De modo geral, a formação das estruturas magnéticas nos compostos intermetálicos em base à terra rara está determinada pela competição de várias interações: as intra-atômicas, de Coulomb e *Spin-Órbita*; as inter-atômicas, de caráter coulombiano (interações de CEF); as interações magnéticas com os átomos vizinhos (diretas ou indiretas, a interação dipolar); e a interação tipo Zeeman com campos magnéticos externos.

$$H = H_{\text{Coulomb}} + H_{\text{Spin-Orb}} + H_{\text{Mag}} + H_{\text{CEF}} + H_{\text{Zeeman}} \quad (1.1)$$

No caso das terras raras, os elétrons $4f$ são blindados pelas camadas $5s^25p^6$, de forma que as energias de CEF são menores que a energia das interações intra-atômica Coulomb e de *Spin-Órbita*, fazendo com que os primeiros dois termos em (1.1) sejam dominantes e que os outros sejam tratados como perturbações ao estado fundamental, determinado pelas regras de Hund do íon R [17]¹, usualmente R^{3+} (o Ce, Sm, Eu e Yb podem apresentar outros estados

¹No caso do Eu e Sm, a configuração dos multipletos J dos estados excitados de mais baixa energia pode trazer complicações nesta análise por se encontrarem muito próximos do estado fundamental, aumentando a probabilidade das excitações de CEF do estado fundamental serem uma mistura de ambos esquemas de CEF.

de ionização: Ce^{4+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+}).

O fator mais importante na formação de estados magneticamente ordenados é a natureza das interações magnéticas entre os elétrons não emparelhados. Possíveis mecanismos que podem induzir ordenamentos de longo alcance são: os mecanismos de troca direta (*exchange* direto), indireta e a interação dipolar magnética. A troca direta tem lugar se os orbitais dos elétrons “magnéticos” não emparelhados entre átomos diferentes se superpõem. Isto requer que tais elétrons magnéticos sejam, pelo menos parcialmente, não localizados. Esta situação se verifica no caso dos metais de transição $3d$. Para minimizar a energia de repulsão eletrostática, os elétrons se arranjam entre eles com uma certa simetria que define a orientação dos momentos magnéticos cujo resultado pode ser uma estrutura magnética ordenada.

Do outro lado, os elétrons $4f$ das terras raras são fortemente localizados. Devido a isto, não há superposição entre os orbitais de elétrons $4f$ de dois átomos vizinhos. Neste caso, a interação de troca é transmitida indiretamente através da polarização de *spin* da banda de condução. A troca efetiva resultante entre dois átomos magnéticos localizados mediada pelos elétrons de condução é a interação RKKY [18–20], geralmente responsável por fenômenos cooperativos, como o ordenamento magnético em compostos intermetálicos de terras raras.

Por último, a interação dipolar em materiais magnéticos é criada pelo campo magnético em torno de um ou mais momentos magnéticos orientados. Dentre as interações de troca discutidas acima, a interação dipolar é a mais fraca, devido à menor superposição das funções de onda de seus elétrons magnéticos. Contrariamente das outras interações, é de longo alcance, podendo ter importantes efeitos macroscópicos, como a formação de domínios nos materiais ferromagnéticos, ou ainda ser relevante em temperaturas próximas das transições de fase magnéticas. Da mesma forma, pode ser importante como fonte de anisotropia na orientação dos momentos magnéticos em algumas estruturas magnéticas quando as energias de outras interações, como as interações de CEF, sejam menos relevantes (casos dos compostos com Gd, cujas anisotropias induzidas por efeitos de CEF podem ocorrer via estados excitados [21]).

1.3 A escolha de novos compostos.

Após a descoberta das variadas propriedades físicas da família $\text{Ce}_m\text{Rh}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($m = 1, 2$; $n = 0, 1$), e devido à importância do magnetismo no estado supercondutor, as estruturas magnéticas de vários destes compostos foram estudadas por Difração de nêutrons [22–24]. Os ordenamentos magnéticos do Ce_2RhIn_8 , CeRhIn_5 e CeIn_3 são mostrados na Fig. 1.4, da esquerda à direita, respectivamente. Comparando as estruturas magnéticas tetragonais com a do cúbico [23] vemos que: enquanto o CeIn_3 apresenta uma estrutura AFM simples e comensurável, com vetor de propagação $\mathbf{q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e $T_N \approx 10.2$ K, os tetragonais CeRhIn_5 [24] e Ce_2RhIn_8 [22] apresentam complexos tipos de ordenamentos AFM (comensuráveis e incomensuráveis) em função da temperatura do sistema, com uma estrutura pouco estável no caso do Ce_2RhIn_8 , e uma estrutura espiral e incomensurável no caso do Ce_1RhIn_5 . $T_N = 2.8$ K no Ce_2RhIn_8

(transição adicional para fase AFM incomensurável em 1.7 K) e 3.8 K no Ce1-1-5, valores menores que a T_N do composto cúbico Ce1-0-3.

Estes resultados sugeriram uma possível frustração magnética devido à presença das n camadas de Rh-In nos compostos tetragonais.

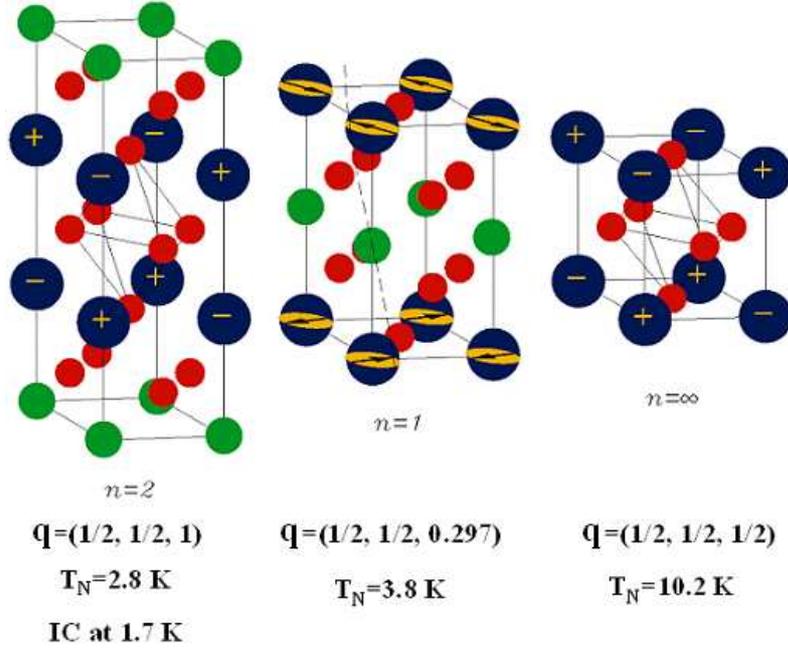


Figura 1.4: Estruturas magnéticas dos compostos (da esquerda à direita) Ce_2RhIn_8 , CeRhIn_5 e CeIn_3 . \mathbf{q} e T_N representam o vetor de propagação antiferromagnético e a temperatura de ordenamento AFM em cada caso, IC refere-se a “Estrutura Incomensurável” com a célula química, já que no caso do Ce_2RhIn_8 uma segunda transição (IC) aparece em 1.7 K.[22–24]

Para entender a influência dos mecanismos de frustração magnética no comportamento das propriedades físicas destes compostos com Ce, seguiu-se uma análise em um cenário onde a competição das interações de CEF e RKKY não estivessem influenciadas pela presença do efeito Kondo. Em primeiro lugar, tornou-se muito importante analisar a evolução do magnetismo nos sistemas de mais alta simetria, os cúbicos $R\text{In}_3$, e sobre novas séries de compostos tetragonais magnéticos, isoestruturais aos de Ce.

De acordo com a Ref. [25], a T_C (T_N no caso AFM) dos compostos com íons de terras raras devem seguir um comportamento dado pela relação:

$$T_N \propto (g_J - 1)^2 J(J + 1), \quad (1.2)$$

onde g_J é o fator de Landé e J é o momento angular total determinado pelo estado fundamental do íon R^{3+} . A Expressão (1.2) é chamada de fator de Gennes para T_N [25, 26]. Poucos anos depois do trabalho de de Gennes [25], Buschow *et al.* [27] demonstraram que a maioria dos compostos $R\text{In}_3$ se ordenam antiferromagneticamente, e que T_N e o parâmetro θ_p de Curie-Weiss (normalizados pelo GdIn_3) seguem o comportamento da curva contínua da Fig. 1.5. Na

obtenção do fator de *de Gennes* (1.2) [25] não são considerados efeitos de campo cristalino, Kondo e/ou de dependência espacial do parâmetro de troca efetivo K_{R-R} ; isto impede que os valores de T_N e θ_p do CeIn_3 e NdIn_3 fiquem acima da curva da função (1.2).

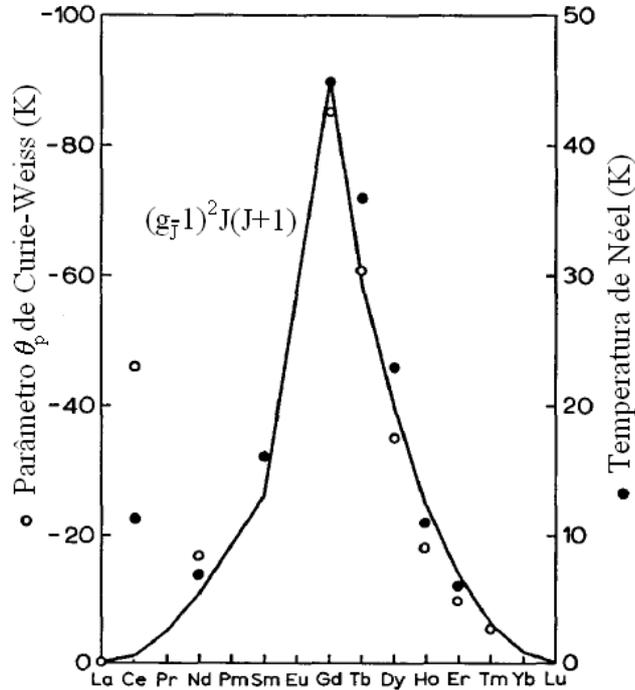


Figura 1.5: Comportamento de T_N (escala direita) e do parâmetro θ_p de Curie assintótico (escala esquerda) para os compostos $R\text{In}_3$ (Tomado de Ref. [27]).

No CeIn_3 , a aplicação de pressão externa reduz o valor de T_N até suprimi-la completamente na pressão crítica de 25 kbar, quando surge o estado supercondutor a uma temperatura de 200 mK [23]. Por outro lado, o PrIn_3 apresenta um estado fundamental *singlete* Γ_1 não magnético, daí que não resulte interessante dentro do contexto de estudo do magnetismo desta série.

Por outro lado, o NdIn_3 é antiferromagnético abaixo de $T_N \approx 6$ K [27–29] e o ordenamento magnético tem lugar em um estado fundamental de CEF quarteto, Γ_8 , com eixo de fácil magnetização (1,0,0) [28, 29]. Abaixo de T_N , apresenta transições magnéticas adicionais, que resulta em um complexo diagrama de fases que inclui a competição de efeitos magneto-elásticos, de CEF, e frustração magnéticas na determinação das propriedades.

Os compostos tetragonais magnéticos $\text{Nd}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ tiveram suas propriedades magnéticas investigadas nas Refs. [30, 31]. Estes estudos revelaram que tais propriedades são governadas pela competição entre anisotropias de interação de troca e de CEF que determinam T_N e a estrutura magnética; destes resultados sugeriu-se que efeitos de frustração magnética também deveriam estar presentes nos compostos de Ce [30]. Entre os compostos NdMIn_5 e Nd_2MIn_8 ($M = \text{Rh}$ ou Ir) verificou-se uma relação sistemática entre T_N e os efeitos de *splitting* do CEF em baixas temperaturas. Além do mais, T_N dos compostos tetragonais aumenta em um fator de 2 (≈ 11 K) com relação ao cúbico NdIn_3 , e a estrutura magnética do NdRhIn_5 [31] é AFM comensurável em todo o intervalo de temperaturas medido (sem transições adicionais), com

vetor de propagação $\mathbf{q} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e momentos magnéticos ordenados ao longo do eixo c .

Por outro lado, quando $R = \text{Sm}$ ($L = 5$), vemos na Fig. 1.5 que a temperatura de Curie-Weiss θ_p não é reportada para o SmIn_3 . Este parâmetro é usualmente extraído da extrapolação de um ajuste linear à curva $1/\chi$ vs. T para $T > \sim 150$ K. Dos dados de susceptibilidade magnética do SmIn_3 da Ref. [27] não é possível fazer este ajuste linear para extrair θ_p . Este comportamento tem sido associado com o fato que, no íon Sm^{3+} , o primeiro estado de multiplo J excitado fica muito próximo em energia do estado fundamental (a separação entre estes estados é de somente ~ 1500 K [27, 32]), e a probabilidade dos esquemas de campo cristalino, tanto do estado $J = \frac{5}{2}$ (fundamental) como do excitado $J = \frac{7}{2}$, estarem misturados é grande, afetando o comportamento das propriedades magnéticas nestes compostos. Este efeito dos níveis de energia nos compostos com Sm é conhecido como paramagnetismo de Van Vleck (contribuições do estado excitado, independente da temperatura), com maior relevância que o paramagnetismo de Curie em compostos de Sm [27]. Esta situação complica a extração do momento magnético efetivo μ_{eff} e de θ_p nestes compostos.² Dessa forma, o SmIn_3 possui um estado fundamental multiplo Γ_8 (como o NdIn_3) com transições magnéticas adicionais em $T = 15.9, 15.2$ e 14.7 K [33, 34], onde as duas últimas foram associadas com ordenamentos AFM (acoplamento dipolar magnético, $T_N = 15.2$), enquanto a maior ($T = 15.9$ K) foi relacionada com um ordenamento quadrupolar na fase paramagnética. Estas complicações no comportamento magnético do SmIn_3 abriram o caminho para o estudo das variantes tetragonais $\text{Sm}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($M = \text{Rh, Ir}; m = 1, 2; n = 1$) [35]. Estes estudos evidenciaram a anisotropia das propriedades magnéticas através de medidas de χ vs. T (também não houve, nestes casos, um comportamento linear em altas temperaturas nas curvas $1/\chi$ vs. T), bem como anomalias adicionais nas medidas de calor específico e resistividade abaixo de T_N , possivelmente relacionadas com as transições vistas no SmIn_3 . O Sm_2IrIn_8 apresenta uma transição AFM de primeira ordem.

Os membros da família com $R = \text{Gd}$ também foram estudados. Na Fig. 1.5, o GdIn_3 apresenta o maior valor de T_N dentre os compostos cúbicos desta família [27]. O Gd^{3+} possui momento angular orbital $L = 0$ (camada $4f$ semi-preenchida [17]) e efeitos de CEF são desprezíveis; no entanto, estes compostos servem de comparação com o resto da série, permitindo a separação dos efeitos de CEF. As propriedades magnéticas macroscópicas dos compostos tetragonais $\text{Gd}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($M = \text{Rh, Ir}; m = 1, 2; n = 1$) foram estudadas na Ref. [35]; eles são anisotrópicos somente abaixo de $T_N < 42$ K, com eixo de fácil magnetização no plano. Além disto, T_N é aproximadamente igual em todos os casos (tetragonais e cúbico), reforçando a idéia de que os efeitos de CEF são os principais responsáveis pela evolução de T_N quando $R = \text{Nd}$ e possivelmente também quando $R = \text{Ce}$ [35–38].

²Como destacado na seção Interações Magnéticas, o Sm, Eu, Ce e Yb também podem ter outros estados de ionização: Sm^{2+} , Eu^{2+} , Ce^{4+} e Yb^{2+} . Nestas configurações, estes íons não são magnéticos (exceto o Eu, onde é o estado Eu^{3+} quem se apresenta não magnético, com $J = 0$) e apresentam um magnetismo determinado pelo paramagnetismo de Pauli (contribuição dos elétrons de condução) e Van Vleck (contribuições do estado excitado).

Um resultado interessante de confirmação destas idéias vem do modelo de campo médio e primeiros vizinhos da Ref. [16] (Apênd. A). O modelo descreve de maneira muito satisfatória o efeito dos parâmetros de CEF na orientação dos momentos magnéticos das terras raras e na determinação de T_N . A Fig. 1.6 mostra os valores do ângulo θ/π do momento magnético com relação ao plano ab tetragonal, quando o parâmetro de CEF B_{20} (da Eq. A.1) é variado para valores negativos usando dois J diferentes, $J_{Ce} = 5/2$ e $J_{Nd} = 9/2$.³ Quando $B_{20} = 0$ e $B_{44} = 5B_{40} > 0$, o CEF tem simetria cúbica e os momentos se alinham ao longo da direção $[1,1,1]$, ângulo $\theta/\pi = 0.2$; diminuindo ainda mais B_{20} , o momento magnético do íon com $J = 9/2$ tende a se alinhar ao longo do eixo c . Quando $J = 5/2$ (Ce^{3+} , por exemplo), a natureza quântica do *spin* dá lugar, inicialmente, a um comportamento não trivial que alinha os momentos no plano ab ; já para valores modularmente grandes de B_{20} , os momentos se alinham ao longo do eixo c . Estes simples cálculos demonstram que somente efeitos de CEF podem ser responsáveis pela direção dos momentos em cada sub-rede.

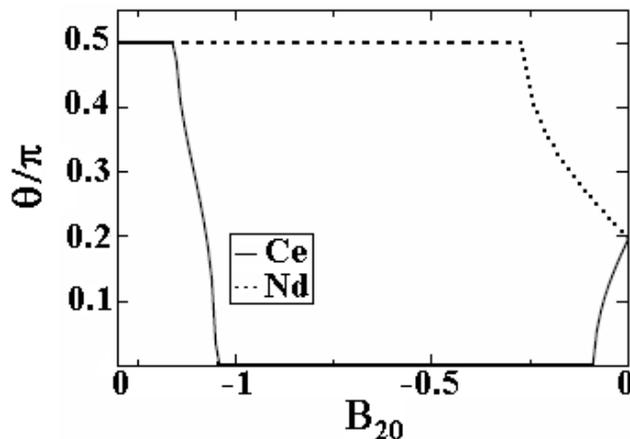


Figura 1.6: Ângulo θ/π do *spin* localizado com relação ao plano ab quando B_{20} é variado para $J = 5/2$ (caso do Ce, linha contínua) e $J = 9/2$ (caso do Nd, linha descontínua). Os outros parâmetros de CEF usados nesta simulação correspondem aos valores do caso cúbico, em que $B_{40} = 0.05$ meV. (Ref. [16])

A partir dos resultados discutidos nos parágrafos acima nos compostos magnéticos, isoestruturais aos de Ce, com $R = Nd, Gd, Sm$, decidimos de estudar compostos com $R = Tb$ e complementar as idéias de mediação de efeitos de CEF no comportamento das propriedades magnéticas. O Tb^{3+} é estável, não apresenta flutuações de valência que provocam diferentes estados de ionização, como no Sm; o estado fundamental de multiplete J , 7F_6 , é composto por um momento angular de *spin* $S = 3$ e angular orbital $L = 3$, que implica que efeitos de campo cristalino podem ser estudados (diferentemente dos compostos com Gd^{3+}), acrescentando valor às conclusões extraídas dos compostos com Nd. O $TbIn_3$ teve suas propriedades magnéticas extensivamente estudadas nas Refs. [27, 40–43]; é antiferromagnético com $T_N \sim 32$ K, mas em $T_1 = 25$ K apresenta uma segunda transição magnética espontânea [43]; entre

³O intervalo de valores de B_{20} com $J = 5/2$ usado nesta avaliação do modelo inclui aqueles obtidos na Ref. [39] para os compostos $CeMIn_5$

$T_1 < T < T_N$ a estrutura AFM é comensurável com vetor de propagação $\mathbf{q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ e os momentos magnéticos do Tb orientados ao longo do eixo c (direção $[0,0,1]$); abaixo de T_1 a estrutura se converte em multi- \mathbf{q} , com vetores de propagação $\mathbf{q}_1 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $\mathbf{q}_2 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $\mathbf{q}_3 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e momentos magnéticos orientados ao longo das diagonais do cubo (direções $[1,1,1]$).

Nesta tese estudamos os compostos intermetálicos tetragonais $\text{Tb}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$; $m = 1, 2$; $n = 1$). A nova série foi sintetizada pelo método de fluxo de metal de transição [44]. Discutimos os resultados das medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e resistividade elétrica em função da temperatura para os novos compostos. Além disto, foram estudadas as estruturas magnéticas do TbRhIn_5 e Tb_2RhIn_8 [45, 46] usando DMRX. Tais estudos revelaram que estes compostos se ordenam antiferromagneticamente em estruturas comensuráveis com T_N 's maiores que no composto cúbico TbIn_3 (~ 46 K e ~ 43 K para os tetragonais Tb1-1-5 e Tb2-1-8 , respectivamente, e ~ 32 K para o Tb1-0-3) com os momentos magnéticos orientados ao longo do eixo c e vetores de propagação $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, respectivamente.

Dentro do contexto de determinação das estruturas magnéticas através do uso da técnica de DMRX, neste trabalho também determinamos as estruturas magnéticas de três compostos com $R = \text{Gd}$ (GdIn_3 , GdRhIn_5 e Gd_2IrIn_8) e $R = \text{Sm}$ (Sm_2IrIn_8). Ambos íons, Gd^{3+} e Sm^{3+} , são grandes absorvedores de nêutrons, que converte a DMRX em ideal para esses estudos⁴. No caso do Gd, com $L = 0$, podemos obter informação direta da superfície de Fermi do material já que as interações magnéticas são somente mediadas pela interação RKKY através da hibridização dos íons localizados $4f$ do Gd com os elétrons itinerantes da banda de condução $5d$. No caso do Sm, escolhemos o Sm_2IrIn_8 entre os compostos $\text{Sm}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ por apresentar transição de fase de primeira ordem em T_N [35] (o único de toda a série $R_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$), bem como pela presença de dois íons magnéticos de Sm^{3+} por célula magnética, que deveria favorecer o aumento de sinal ressonante já que o momento magnético efetivo, μ_{eff} , é somente $\sim 0.84\mu_B/\text{Sm}^{3+}$ (enquanto $\mu_{eff}(\text{Gd}) \sim 8\mu_B/\text{Gd}^{3+}$ e $\mu_{eff}(\text{Tb}) \sim 9.7\mu_B/\text{Tb}^{3+}$) [17]. Tanto os compostos com Gd como com Sm, mostraram ordenamentos comensuráveis em estruturas estáveis (sem transições adicionais) com vetores de propagação $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ e $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ para o Gd1-0-3 , Gd1-1-5 , Gd2-1-8 e Sm2-1-8 , respectivamente; os momentos magnéticos se ordenam no plano ab nos compostos tetragonais e ao longo do eixo c para o GdIn_3 [21, 47, 48].

A sistemática de experimentos deste trabalho confirma a tese de que efeitos de CEF nestes compostos determinam o comportamento de T_N e as direções dos momentos magnéticos dentro de todos os compostos da série. Para os compostos tetragonais que se ordenam com o vetor momento magnético orientado ao longo da direção c ($R = \text{Nd}, \text{Tb}$), T_N aumenta em relação ao composto cúbico. Nos compostos de Gd, onde CEF não é importante, T_N não varia; para os compostos de Ce e Sm, que se ordenam no plano, T_N diminui. Esta sistemática é consistente com o fato que os compostos HFS tetragonais CeRhIn_5 e Ce_2RhIn_8 apresentem

⁴Nos casos de isótopos naturais com alta absorção de nêutrons, como por exemplo os casos de Gd, Sm e Eu, não é preciso fazer a custosa substituição isotópica para diminuir a seção transversal de absorção dos nêutrons quando se conta com a técnica de DMRX como ferramenta para a determinação de estruturas magnéticas.

susceptibilidades magnéticas maiores quando o campo magnético é aplicado ao longo do eixo c e T_N seja duas vezes menor que no cúbico CeIn_3 . Embora seja evidente que nos compostos com Ce deve se considerar a combinação dos efeitos de hibridização com o efeito Kondo, é interessante notar que quando os efeitos de hibridização são combinados com os mecanismos de frustração magnética derivados dos efeitos de CEF, podem ser criadas fortes flutuações magnéticas no plano ab , que pela sua vez podem determinar a ocorrência da supercondutividade quase-bidimensional nestes sistemas.

Por último, devemos destacar que este trabalho foi o resultado de um grande esforço individual em um curto período de tempo (aproximadamente três anos), desde a síntese de um elevado número de amostras na busca pela fase principal desejada em cada caso estudado, passando pela caracterização estrutural inicial com difração de raios-x em pó (que incluiu em alguns casos o uso do método de refinamento Rietveld); pela análise da qualidade cristalina dos monocristais através de difração de raios-x de alta resolução; pela caracterização magnética macroscópica com medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e resistividade elétrica; pelo polimento das amostras monocristalinas escolhidas para difração magnética e finalmente a tarefa mais complexa: os experimentos de DMRX. Tais experimentos requerem um exaustivo planejamento prévio devido: ao grande número de horas/dias necessários para se obter algum sinal do ordenamento magnético, que em ocasiões não foi possível observar (como no caso do Sm_2IrIn_8); ao tempo para alinhamentos do goniômetro e da amostra dentro do criostato; para a procura de picos magnéticos em todo o espaço recíproco abaixo de T_N , testes da origem magnética dos mesmos após encontrá-los (dependendo da intensidade do sinal espalhado, o tempo de contagem de fótons em cada nodo do espaço recíproco pode ser grande, comprometendo a execução dos experimentos planejados no tempo de feixe concedido), até o processamento e interpretação dos dados experimentais. Todos estes detalhes aumentam a relevância dos resultados que serão expostos e discutidos nesta tese.

1.4 Estrutura da Tese

A tese está organizada da seguinte forma: além desta parte introdutória, descrevemos no Cap. 2 uma parte da base teórica por trás dos resultados deste trabalho. No Cap. 3 descrevemos as técnicas experimentais usadas no trabalho. No Cap. 4, apresentamos e discutimos os resultados experimentais derivados das propriedades físicas dos compostos inéditos $\text{Tb}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$, em particular, as estruturas magnéticas do TbRhIn_5 e Tb_2RhIn_8 serão mostradas conjuntamente com a comprovação da origem magnética dos picos de Bragg observados e a determinação da direção dos momentos magnéticos em cada sub-rede. Neste capítulo também mostramos os resultados da simulação dos dados experimentais de susceptibilidade magnética e calor específico nestes dois compostos usando o modelo teórico de campo médio [16] (Apênd. A). No Cap. 5 discutimos os resultados da DMRX no Gd_2IrIn_8 e GdRhIn_5 (no Apênd. C expomos de forma sucinta o resultado da determinação da estrutura magnética no GdIn_3). No Cap. 6

serão expostos os resultados de DMRX obtidos no Sm_2IrIn_8 em fontes de luz síncrotron de terceira geração (*Advance Photon Source* [APS], e *European Synchrotron Radiation Facility* [ESRF]) devido à impossibilidade de observar picos magnéticos na fonte brasileira (LNLS). Uma discussão das implicações físicas dos nossos resultados é feita no final dos Caps. 4, 5 e 6, onde avaliamos a evolução das estruturas magnéticas dentro da série $R_mM_n\text{In}_{3m+2n}$, bem como a possível extrapolação destes resultados ao comportamento das propriedades observadas nos compostos HFS de Ce. Finalmente, no Cap. 7 mostramos as conclusões gerais do trabalho.

Fundamentos Teóricos

2.1 Alguns detalhes teóricos das interações magnéticas

Não pretendendo discutir com profundidade o papel de todos os termos da hamiltoniana da Eq. 1.1, descrevemos aqui de forma simples as interações RKKY e de CEF, cuja competição rege os mecanismos de ordenamento magnético nos compostos de terra rara estudados neste trabalho.

A energia de interação RKKY, em sua forma mais simples, pode ser descrita pela hamiltoniana [49]:

$$H_{RKKY} = - \sum_{m,n;m>n} K_{R-R} \mathbf{J}_m \cdot \mathbf{J}_n, \quad (2.1)$$

onde \mathbf{J} é o operador momento angular total e K_{R-R} é a interação de troca entre dois íons R nos sítios m e n . Para um conjunto de íons R , interagindo via RKKY com um potencial periódico na fase paramagnética, a temperatura de ordenamento é dada pela expressão (1.2) do Cap. 1. Da mesma forma, para compostos isoestruturais, onde a interação magnética efetiva – que pode ser influenciada pela estrutura de banda eletrônica e a topologia da superfície de Fermi – seja a mesma entre as terras raras com diferentes J , também se espera um comportamento de T_N de acordo com a função de *de Gennes*.

Enquanto RKKY é responsável pelos ordenamentos de longo alcance (definindo os vetores de propagação magnética), a anisotropia – que em casos extremos pode ser uniaxial ou planar em sistemas tetragonais – é determinada por efeitos de CEF, que se refletem na orientação dos momentos magnéticos no sítio do íon R . Na presença do campo cristalino, a degenerescência do estado fundamental, determinada pelas regras de Hund, é removida de acordo com a simetria

pontual do sítio R , que determina a simetria do campo eletrostático no cristal. Os efeitos de CEF podem influenciar o comportamento de T_N (como nos compostos deste trabalho ou, por exemplo, para outros sistemas em base a terras raras na Ref. [50]), bem como ter um papel importante na formação de fases metamagnéticas em baixas temperaturas, e em casos de alta competição com as energias da interação RKKY, podem também ocorrer distorções em forma de modulação de *spin* (transições do tipo *lock-in*), como têm sido vistas, por exemplo, no Hólmio (Ho) metálico [51, 52].

No íon livre, todos os níveis de energia são degenerados. Se este íon é colocado em um entorno cristalino, esta degenerescência é perdida devido à presença dos campos eletrostáticos do entorno (i.e. dos íons vizinhos) que provocam uma separação (*splitting*) dos níveis de energia. Esta separação pode ser interpretada geometricamente, devido a que os orbitais das camadas semi-preenchidas não são esféricas e suas formas dependem dos números quânticos de momento angular l , s , j , e m_j . Obviamente, as simetrias e degenerescências das autofunções decorrentes do *splitting* dependem da simetria do campo cristalino, isto é, da simetria pontual do sítio da rede cristalina que o íon em questão ocupa. O tratamento matemático mais adequado para estudar estes efeitos é através da aplicação de métodos de teoria de grupos [53], o qual não será descrito neste trabalho.

Em sistemas tetragonais, requerem-se cinco parâmetros para definir a hamiltoniana de CEF. Em função dos operadores equivalentes, a hamiltoniana de CEF, para sistemas tetragonais, pode ser escrita como: [54]

$$H_{CEF} = \sum_n \left(\sum_{l=2,4,6} B_l^0 O_l^0(\mathbf{J}_n) + \sum_{l=4,6} B_l^4 O_l^4(\mathbf{J}_n) \right), \quad (2.2)$$

onde: os B_l^m representam os parâmetros de CEF que determinam a escala dos *splittings*, os O_l^m são chamados operadores de Stevens, definidos como: [55, 56]

$$O_2^0 = 3J_z^2 - j(j+1) \quad (2.3)$$

$$O_4^0 = 35J_z^4 - [30j(j+1) - 25]J_z^2 - 6j(j+1) + 3j^2(j+1)^2 \quad (2.4)$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \quad (2.5)$$

$$O_6^0 = 23J_z^6 - 105[3j(j+1) - 7]J_z^4 + [105j^2(j+1)^2 - 525j(j+1) + 294]J_z^3 - 5j^3(j+1)^3 + 40j^2(j+1)^2 - 60j(j+1) \quad (2.6)$$

$$O_6^4 = \frac{1}{4}[11J_z^2 - j(j+1) - 38](J_+^4 + J_-^4) + \frac{1}{4}(J_+^4 - J_-^4)[11J_z^2 - j(j+1) - 38] \quad (2.7)$$

Os parâmetros B_l^m foram estudados extensivamente no caso dos sistemas cúbicos nos trabalhos de Lea [57] e Hutchings [58] ($B_2^0 = 0$, $B_4^4 = 5B_4^0$, e $B_6^4 = 21B_6^0$). Uma discussão rigorosa para a simetria tetragonal é mais difícil devido ao grande número de parâmetros independentes. No modelo teórico de campo médio que usaremos nesta tese para comparar com os resultados experimentais (Apênd. A, [16]), a hamiltoniana tetragonal da Eq. 2.2 é diagonalizada e os parâmetros de CEF, B_l^m , (até sexta ordem), os auto-valores de energia, a simetria do estado fundamental e os valores dos *splittings* são determinados [46].

2.2 Difração Magnética de Raios-X (DMRX).

A interação de um feixe de raios-x com a matéria é essencialmente descrita pelo espalhamento Thomson, onde o campo elétrico da onda eletromagnética incidente interage com a densidade de carga elétrica. Porém, a onda eletromagnética também interage com a densidade de magnetização em meios magnéticos, apesar de ser dentre 6 - 8 ordens de grandeza menor. É por este motivo que apenas recentemente, com o desenvolvimento de fontes de raios-x muito mais intensas, como as fontes de radiação síncrotron, que esta técnica tem se tornado útil no estudo das propriedades magnéticas microscópicas da matéria.

Apesar do sucesso histórico da difração de nêutrons (DN) para desvendar estruturas cristalógicas magnéticas, em 1970 surgiu a primeira indicação teórica sobre a viabilidade de se observar a difração magnética de raios-x para o estudo do magnetismo microscópico na matéria (Ref. [59]). Dois anos depois, em um trabalho pioneiro e desafiador, François de Bergevin e Michel Brunel [60] observaram pela primeira vez o ordenamento antiferromagnético do NiO por difração de raios-x usando uma fonte convencional de raios-x; eles também foram os primeiros a realizar experiências de espalhamento magnético em compostos ferromagnéticos e antiferromagnéticos usando a luz síncrotron, e desenvolveram a maior parte dos mecanismos teóricos presentes nesta técnica [61, 62].

No entanto, foi somente no final da década dos 80 que a técnica de DMRX teve avanço mais significativo devido à descoberta por Martin Blume e Doon Gibbs da difração ressonante de raios-x (DMRX ressonante). O tratamento teórico desenvolvido por Blume sobre o espalhamento de raios-x usando teoria de perturbação até segunda ordem não relativista [63] mostrou claramente que deveriam ocorrer aumentos de intensidade importantes quando a energia dos fótons de raios-x incidentes fosse sintonizada próxima das bordas de absorção dos íons magnéticos presentes. Foi assim que surgiram as primeiras observações experimentais da difração magnética ressonante de raios-x por Namikawa *et al.* no Ni [64], e Gibbs *et al.* no Ho [65]. Em seguida surgiram os primeiros estudos de difração magnética ressonante em uma super-rede de U, por Vettier *et al.* [66]. Em 1988 estes trabalhos foram complementados por Gibbs *et al.* [52] através de um estudo extensivo da polarização e as propriedades da

ressonância no Ho.

Atualmente, todos os laboratórios de luz síncrotron do mundo têm linhas de luz dedicadas à DMRX, tornando-se uma poderosa ferramenta no estudo das estruturas magnéticas na investigação dos comprimentos de correlação magnética associados aos comportamentos críticos nas regiões de transição de fase e no estudo de outras propriedades microscópicas, que não podem ser estudadas por difração de nêutrons. Apesar da proliferação desta técnica experimental (onde por exemplo, no LNLS podem-se obter 10^{10} fótons/seg focalizados em uma área de $\approx 1\text{mm}^2$ dentro de uma largura de banda de 5 eV), as fontes síncrotron de terceira geração desempenham um papel único nos casos mais desafiadores por possuírem fluxos de, pelo menos, três ordens de grandeza maiores. Outro fator importante no uso das fontes de luz síncrotron é o seu elevado grau de polarização e a possibilidade de sintonizar o comprimento de onda (energia), que permitem explorar muito bem todo o potencial destas novas técnicas experimentais.

Em geral, a técnica DMRX tem sido usada para medir vetores de modulação magnética, \mathbf{q} , bem como o comportamento das intensidades, em função da posição no espaço recíproco, da temperatura e da energia do feixe incidente. Na maioria dos casos, são feitas análises de polarização para esclarecer detalhes do processo de espalhamento [51] ou para distinguir entre ressonâncias dipolares e quadrupolares de origem magnético [67, 68].

2.2.1 Fundamentos da DMRX

No Apênd. B é mostrado o cálculo da seção transversal de espalhamento magnético. Consideramos agora os dois regimes de energia do feixe incidente, i) quando a energia fica próxima das bordas de absorção dos elementos químicos (DMRX ressonante), e ii) quando a energia incidente fica longe de uma borda de absorção (DMRX não ressonante).

Espalhamento ressonante

Na DMRX ressonante um par elétron-buraco é formado devido às transições elétricas dipolares ou quadrupolares e se recombinam coerentemente com a emissão de um fóton. Quando a DMRX ressonante é comparada com o regime não ressonante [61], o primeiro pode chegar a ter uma intensidade de 2 à 5 ordens de grandeza maior em relação ao segundo¹. A DMRX ressonante ocorre para uma estreita banda em energia do fóton incidente em torno da energia de ligação dos elétrons dos níveis de energia mais baixos (i.e. mais internos, elétrons do caroço). Estas energias de ligação são específicas de cada elemento químico, conseqüentemente a técnica permite separar as contribuições do magnetismo de duas sub-redes associadas com diferentes íons magnéticos em compostos, ligas e multicamadas.

¹O aumento ressonante depende da polarização de *spin* da banda de condução no caso dos íons de terra rara.

Os efeitos de dispersão anômala (ressonantes) ocorrem quando a energia do fóton incidente está próxima da diferença de energia entre os estados inicial e intermédio, $\hbar\omega \approx E_a - E_n$. Neste caso, o terceiro e quarto termos dentro do módulo da Eq. B.11 (termos perturbativos de segunda ordem) não são mais desprezíveis devido ao aumento dos denominadores de energia. Neste caso, o terceiro termo é mais intenso que o segundo e quarto termos, porém consideravelmente menos intensos que o primeiro (o espalhamento Thomson). No entanto, o espalhamento Thomson é observado somente para vetores de espalhamento discretos.

No caso de compostos antiferromagnéticos, os picos de Bragg de carga e magnéticos aparecem em posições do espaço recíproco diferentes, razão pela qual o terceiro termo em B.12 domina o espalhamento magnético sem ter que considerar efeitos de interferência³. Além disto, como assumimos espalhamento elástico ($\omega_{\mathbf{k}} \equiv \omega_{\mathbf{k}'}$ e $|a\rangle \equiv |b\rangle$), a somatória sobre todos os elétrons j é limitada aos elétrons “ressonantes” do carço quando os denominadores de energia são pequenos, isto implica que a seção transversal de espalhamento ressonante fica:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{RES}} = \left(\frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2} \right)^2 \left| \sum_n \frac{\langle a | O^+(\mathbf{k}', \epsilon') | n \rangle \langle n | O(\mathbf{k}, \epsilon) | a \rangle}{E_a - E_n + \hbar\omega_{\mathbf{k}} - i\Gamma/2} \right|^2 \quad (2.8)$$

Sem entrarmos nos detalhes das complicadas ferramentas matemáticas do cálculo da amplitude de espalhamento ressonante, que implicam uma detalhada análise das características dos estados quânticos inicial/final e intermédios, assim como uma discussão dos elementos da matriz de transição, descrevemos aqui os aspectos essenciais do processo para o caso dipolar elétrico $E1$ a partir da seção transversal (2.8)⁴.

O termo exponencial $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ do operador de ressonância $O(\mathbf{k}, \epsilon)$ em B.13 pode ser expandido até primeira ordem, para $kr \ll 1$, de forma a incluir o termo quadrupolar elétrico $E2$ e dipolar magnético $M1$,

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cong 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r},$$

Substituindo esta expansão na expressão B.13 para o operador $O(\mathbf{k}, \epsilon)$,

$$O(\mathbf{k}, \epsilon) = \sum_N \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_N} \left(\frac{\epsilon \cdot \mathbf{P}_j}{\hbar} - i(\mathbf{k} \times \epsilon) \cdot \mathbf{s}_j \right) (1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.9)$$

Consideramos então somente o termo de aproximação dipolar $E1$, desprezando o dipolar magnético $M1$ e quadrupolar elétrico $E2$ (muito menos intensos). A interação dipolar resso-

³Efeitos de interferência entre as densidades magnética e de carga são importantes no espalhamento magnético no caso do estudo do ferromagnetismo com radiação incidente circularmente polarizada.

⁴Para uma discussão mais ampla do processo de ressonância com raios-x, que inclui os termos dipolar e quadrupolar elétrico $E2$ e sua dependência com a polarização do feixe incidente, vide Refs. [69, 70].

nante é descrita por⁵:

$$O(\mathbf{k}, \epsilon) = \sum_N \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_N} \frac{\epsilon \cdot \mathbf{P}_j}{\hbar}; \quad (2.10)$$

onde N representa todos os átomos ressonantes. A expressão 2.10 conserva o *spin* do elétron, isto é, o *spin* dos estados inicial e intermédio são idênticos.

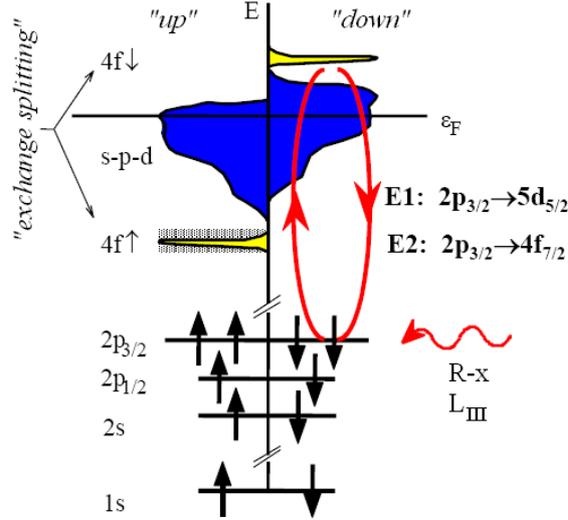


Figura 2.1: Esquema do processo de perturbação em segunda ordem que conduz ao espalhamento ressonante no caso, por exemplo, do íon de Gd^{3+} . [72]

A amplitude de espalhamento ressonante é então determinada assumindo a expansão de multipolos em função dos harmônicos esféricos, das contribuições ressonantes à amplitude de espalhamento coerente e do cálculo dos elementos da matriz de transição [69, 70]⁶. Estas transições multipolares induzem pares virtuais elétron-buraco entre os elétrons do caroço (menor energia) e os estados não ocupados acima do nível de Fermi, E_F (esta ocupação está determinada pelo Princípio de Exclusão de Pauli) que, após a recombinação do elétron excitado ao estado final, reemite um fóton. Este processo resulta sensível então ao estado magnético das bandas acima de E_F , que podem estar separadas dependendo da população de estados com *spin up* ou *spin down* (Fig. 2.1); daí que, às vezes, o processo seja chamado de espalhamento ressonante de troca (*x-ray resonant exchange scattering*, XRES) [69].

Finalmente, a expressão para a amplitude do espalhamento ressonante [70, 75]:

⁵Tipicamente o termo dipolar domina as ressonâncias dos raios-x nas bordas de absorção $L_{2,3}$. No entanto, ressonâncias quadrupolares ($E2$) também têm sido observadas em vários compostos, como por exemplo, na borda L_3 do Ho[51, 52], ou na borda K do NiO[71]. Neste trabalho, no estudo da borda L_3 do composto Sm_2IrIn_8 (Cap. 3), foi vista a ressonância quadrupolar $E2$ de maior intensidade que a dipolar $E1$. Por outro lado, as contribuições multipolares magnéticas são menores em um fator $\frac{\hbar\omega}{mc^2}$ em relação à dipolar e quadrupolar elétrica[69].

⁶A amplitude de espalhamento ressonante também foi calculada detalhadamente usando-se diferentes análises teóricas, nas Refs. [73, 74]

$$\begin{aligned}
F_{\text{RES,EI}}(E) &= \sum_N e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_N} f_{\text{RES,EI},N} \\
&= \sum_N e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_N} \left((\epsilon' \cdot \epsilon) [F_{+1}^1 + F_{-1}^1] - i(\epsilon' \times \epsilon) \cdot \hat{z}_N [F_{-1}^1 - F_{+1}^1] + \right. \\
&\quad \left. + (\epsilon' \cdot \hat{z}_N)(\epsilon \cdot \hat{z}_N) [2F_0^1 - F_{+1}^1 - F_{-1}^1] \right) \\
&= \sum_N e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_N} \left((\epsilon' \cdot \epsilon) F^{(0)} - i(\epsilon' \times \epsilon) \cdot \hat{z}_N F^{(1)} + \right. \\
&\quad \left. + (\epsilon' \cdot \hat{z}_N)(\epsilon \cdot \hat{z}_N) F^{(2)} \right); \tag{2.11}
\end{aligned}$$

$\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ é o momento transferido, \hat{z}_N é um vetor unitário na direção do momento magnético do íon ressonante, F_M^1 são termos fortemente dependentes da energia (adimensionais) que mudam com o número quântico M dos estados envolvidos na transição e guardam a informação física mais importante da expressão (2.11) são usualmente chamados de “fatores da amplitude de espalhamento” e se definem como [70]:

$$F_M^1 = \frac{\alpha_M}{(\omega - \omega_{res}) - i\Gamma/2\hbar}, \tag{2.12}$$

ω define a energia do fóton incidente, ω_{res} a posição em energia da borda de absorção, Γ foi definido no Apênd. A como a largura da ressonância. O parâmetro α_M é uma medida da amplitude da ressonância e depende do produto dos elementos da matriz de transição (Veja pp. 135 e 302 da Ref. [75]).

O primeiro, segundo e terceiro termos em (2.11) dão origem: ao espalhamento de carga, o primeiro harmônico do espalhamento magnético, e os harmônicos de ordem zero e dois do espalhamento magnético, respectivamente. Após algumas considerações geométricas para caracterizar o espalhamento ressonante, e a dependência com a polarização desta interação, veremos outros detalhes destes termos.

De forma geral, o aumento ressonante depende de:

1. Os valores dos elementos da matriz de transição. Transições dipolares entre um estado inicial, $|a\rangle$, e intermédio, $|c\rangle$, que se diferenciem no número quântico de momento orbital em $\Delta L = 1$ são geralmente mais intensas que as transições quadrupolares com $\Delta L = 2$. O aumento da superposição das funções de onda favorece grandes valores dos elementos da matriz de transição. Contrariamente, transições de um estado “s” a excitados “p” ou “d” não apresentam grandes aumentos ressonantes devido à pequena superposição das funções de onda.
2. A diferença na densidade de estados de *spin up* e *spin down* não ocupados acima do nível de Fermi (Fig 2.1). Por exemplo, nos Lantanídeos, as bandas $5d$ são polarizadas pelo

spin dos estados magnéticos (localizados) $4f$. No entanto, a separação devido à troca nas bandas $5d$ (*exchange splitting*) é muito menor que para os $4f$; ocorrendo, às vezes, transições quadrupolares $2p \rightarrow 4f$ com maior intensidade que as dipolares $2p \rightarrow 5d$.

3. A intensidade do acoplamento *spin*-órbita no estado fundamental e no estado excitado. Somente devido a este acoplamento as transições multipolares ficam sensíveis ao magnetismo dos *spins*: quanto maior for o acoplamento $L - S$, maior é a sensibilidade à polarização dos estados excitados.

2.2.2 Geometria de espalhamento

Para o cálculo da amplitude de espalhamento dipolar ressonante ($-i(\epsilon' \times \epsilon) \cdot \hat{z}_N [F_{-1}^1 - F_{+1}^1]$), é feita uma análise geométrica através de um sistema de coordenadas de acordo à convenção de M. Blume e D. Gibbs ([70, 76]), Fig. 2.2. Os vetores unitários \hat{U}_1 e \hat{U}_3 definem o plano de espalhamento. Neste sistema, podem ser estabelecidas as seguintes relações vetoriais:

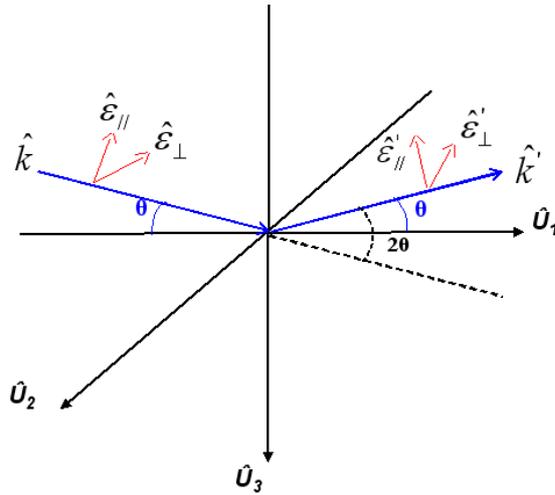


Figura 2.2: Sistema de coordenadas usado para os cálculos da amplitude de espalhamento ressonante. \hat{k} e \hat{k}' representam os vetores de onda incidente e espalhado, respectivamente, e 2θ é o ângulo de espalhamento. $\epsilon_{//}$ e ϵ_{\perp} são as componentes da polarização paralela e perpendicular ao plano de espalhamento (determinado por \hat{k} e \hat{k}'). O sistema coordenado \hat{U}_1 , \hat{U}_2 e \hat{U}_3 é definido pelos vetores de onda incidente e espalhado: $\hat{U}_1 = (\hat{k} + \hat{k}')/2\cos\theta$; $\hat{U}_2 = (\hat{k} \times \hat{k}')/\text{sen}2\theta$ e $\hat{U}_3 = (\hat{k} - \hat{k}')/2\text{sen}\theta$.

$$\begin{aligned}
 \hat{U}_1 &= (\hat{k} + \hat{k}')/2\cos(\theta) \\
 \hat{U}_2 &= (\hat{k} \times \hat{k}')/\text{sen}(2\theta) \\
 \hat{U}_3 &= (\hat{k} - \hat{k}')/2\text{sen}(\theta)
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Para manter a notação convencional, as componentes dos vetores de polarização ϵ e ϵ' podem ser expressadas como:

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\sigma} &= -\hat{U}_2 \\
\epsilon'_{\perp} = \epsilon'_{\sigma} &= -\hat{U}_2 \\
\epsilon_{//} = \epsilon_{\pi} &= \text{sen}(\theta)\hat{U}_1 - \text{cos}(\theta)\hat{U}_3 \\
\epsilon'_{//} = \epsilon'_{\pi} &= -\text{sen}(\theta)\hat{U}_1 - \text{cos}(\theta)\hat{U}_3,
\end{aligned} \tag{2.14}$$

de forma que ϵ e ϵ' , em notação matricial, ficarão:

$$\begin{aligned}
\epsilon &= \epsilon_{\sigma} + \epsilon_{\pi} = \epsilon_{\sigma} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} + \epsilon_{\pi} \begin{pmatrix} \text{sen}(\theta) \\ 0 \\ -\text{cos}(\theta) \end{pmatrix} \\
\epsilon' &= \epsilon'_{\sigma} + \epsilon'_{\pi} = \epsilon'_{\sigma} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} + \epsilon'_{\pi} \begin{pmatrix} -\text{sen}(\theta) \\ 0 \\ -\text{cos}(\theta) \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Os vetores unitários \hat{k} e \hat{k}' são expandidos como:

$$\begin{aligned}
\hat{k} &= \text{cos}(\theta)\hat{U}_1 + \text{sen}(\theta)\hat{U}_3 = \begin{pmatrix} \text{cos}(\theta) \\ 0 \\ \text{sen}(\theta) \end{pmatrix} \\
\hat{k}' &= \text{cos}(\theta)\hat{U}_1 - \text{sen}(\theta)\hat{U}_3 = \begin{pmatrix} \text{cos}(\theta) \\ 0 \\ -\text{sen}(\theta) \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Para calcular o termo $\epsilon' \times \epsilon$,

$$(\epsilon' \times \epsilon) = \begin{pmatrix} \epsilon'_{\sigma} \\ \epsilon'_{\pi} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \epsilon_{\sigma} \\ \epsilon_{\pi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\epsilon'_{\sigma} \times \epsilon_{\sigma}) & (\epsilon'_{\sigma} \times \epsilon_{\pi}) \\ (\epsilon'_{\pi} \times \epsilon_{\sigma}) & (\epsilon'_{\pi} \times \epsilon_{\pi}) \end{pmatrix} \tag{2.17}$$

Com a ajuda das expressões 2.13, 2.14 e 2.16, a Eq. 2.17 fica,

$$\begin{aligned}
(\epsilon' \times \epsilon) &= \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \\ -\hat{k}' & -(\hat{k} \times \hat{k}') \end{pmatrix} \\
(\epsilon' \times \epsilon) \cdot \hat{z}_N &= \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \cdot \hat{z}_N \\ -\hat{k}' \cdot \hat{z}_N & (\hat{k}' \times \hat{k}) \cdot \hat{z}_N \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 0 & z_1 \cos(\theta) + z_3 \sin(\theta) \\ -z_1 \cos(\theta) + z_3 \sin(\theta) & -z_2 \sin(2\theta) \end{pmatrix} \quad (2.18)
\end{aligned}$$

Dessa forma, estes fatores geométricos dependem da orientação e polarização do feixe incidente e espalhado com relação à amostra, e refletem a complexa dependência das interações que dão origem ao espalhamento magnético ressonante. É interessante destacar que, quando se analisa a amplitude de espalhamento dipolar ressonante 2.11 para a determinação da direção dos momentos na célula magnética, com feixe incidente com polarização perpendicular ao plano de espalhamento (polarização σ) e feixe espalhado π' polarizado (termo $(\epsilon'_\pi \times \epsilon_\sigma)$ em 2.17), as orientações ao longo de direções perpendiculares ao plano de espalhamento não podem ser detectadas ($\hat{k}' \cdot \hat{z}_N = 0$ em 2.18).

Usando-se as convenções 2.13 - 2.16, pode se extrair também o fator geométrico para o espalhamento de carga $(\epsilon' \cdot \epsilon)$,

$$\begin{aligned}
(\epsilon' \cdot \epsilon) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (\hat{k}' \cdot \hat{k}) \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta \end{pmatrix}, \quad (2.19)
\end{aligned}$$

e o termo de dependência quadrática do momento magnético $(\epsilon' \cdot \hat{z}_N)(\epsilon \cdot \hat{z}_N)$ (não mostrado, vide Refs. [70, 75]).

Finalmente, tendo visto os termos envolvidos nos fatores de polarização, podemos voltar agora ao resultado da Eq. 2.11. Em condição de ressonância, o primeiro termo representa um fator de correção à dispersão anômala do espalhamento de carga, e não é sensível à densidade de magnetização pois a dependência da polarização é dada pelo produto interno $\epsilon \cdot \epsilon'$, isto é, a mesma dependência do espalhamento de carga não ressonante (expressão 2.19), o qual é finito somente nos casos do espalhamento $\sigma - \sigma'$ ou $\pi - \pi'$, de forma que a polarização do fóton incidente não é girada na interação. No segundo termo em (2.11), a dependência da polarização é dada por $\epsilon' \times \epsilon$, que implica o giro da polarização incidente após a interação com o sólido ($\sigma \rightarrow \pi'$ e $\pi \rightarrow \sigma'$); assim também, a dependência com o vetor momento magnético é linear, que tem importantes implicações no caso de materiais antiferromagnéticos, onde as reflexões magnéticas ficarão separadas (no espaço recíproco) das reflexões de carga por um vetor de propagação AFM. No caso do último termo, o plano de polarização é parcialmente

girado ($\sigma \rightarrow \sigma'$, $\sigma \rightarrow \pi'$, $\pi \rightarrow \pi'$, $\pi \rightarrow \sigma'$ são todas permitidas)⁸. Nas bordas de absorção fortes, como o caso das bordas $L_{2,3}$ das terras raras, este termo é desprezível em comparação com o segundo termo, justificando que a contribuição da densidade de magnetização ao espalhamento magnético ressonante (dipolar) seja dada fundamentalmente pelo segundo termo.

2.2.3 Regime não-ressonante

No caso de materiais contendo íons de terra rara, onde os aumentos de intensidade importantes têm lugar nas bordas $L_{2,3}$ (energias entre 5 - 11 keV), a absorção dos fótons incidentes aumenta consideravelmente (penetração no material sob estudo é baixa); conseqüentemente, o espalhamento ressonante é o resultado da estrutura magnética próxima da superfície, o que pode representar uma grande desvantagem prática da técnica experimental no caso de amostras com baixa condutividade térmica devido ao elevado aquecimento na região de incidência do feixe. Por outro lado, as medidas de ressonâncias dipolares $E1$ em compostos de terra rara são somente sensíveis à magnetização dos elétrons $5d$ e não aos estados $4f$, onde os momentos magnéticos têm a sua origem.

Estas desvantagens podem ser eliminadas usando energias do feixe incidente longe das bordas de absorção do material em questão, isto é, no regime não ressonante [60, 61, 65, 76]. Em particular, a penetração do feixe incidente pode ser grandemente aumentada com o uso de altas energias, da ordem dentre 40 - 80 keV.

Os detalhes do cálculo da seção transversal de espalhamento no caso do regime não ressonante são discutidos na Ref. [76]. De forma resumida: se no Apêndice B (Eq. B.12) consideramos energias longe das bordas de absorção então $\omega_{\mathbf{k}} \equiv \omega_{\mathbf{k}'} \gg \frac{E_a - E_n}{\hbar}$, e somente os dois primeiros termos dentro do módulo (os termos perturbativos de segunda ordem são pequenos e desprezíveis) serão importantes,

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right) = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left| \langle a | \sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} | a \rangle \epsilon' \cdot \epsilon - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle a | \sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \mathbf{S}_j | a \rangle \epsilon' \times \epsilon \right|^2, \quad (2.20)$$

separando o segundo termo em 2.20 (H'_4 em Eq. B.9) nas respectivas contribuições orbital e de *spin*:

⁸Note-se que temos usado a letra grega σ para representar a seção transversal de espalhamento e a polarização linear perpendicular ao plano de espalhamento, isto é devido a que a notação para ambos termos na literatura sobre o tema, embora diferentes na origem física, é a mesma (vide, por exemplo, a Ref. [75])

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{a \rightarrow b} &= \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left| \langle a | \sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} | a \rangle \boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon} \right. \\ &\quad \left. - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle a | \sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \left(i \frac{\mathbf{Q} \times \mathbf{P}_j}{\hbar k^2} \cdot \mathbf{A}'' + \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{B}'' \right) | a \rangle \right|^2, \end{aligned} \quad (2.21)$$

a amplitude de espalhamento magnético não ressonante é dada por:

$$\begin{aligned} F_{mag} &= -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \cdot \sum_N e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_N} \left[\frac{1}{2} \mathbf{L}(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{A}'' + \mathbf{S}(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{B}'' \right] \\ &= -\frac{i\hbar\omega}{mc^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \sum_N e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_N} \langle \mathbf{M} \rangle, \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde \mathbf{R}_N é a posição da n-ésima célula unitária. $\mathbf{L}(\mathbf{Q})$ e $\mathbf{S}(\mathbf{Q})$ representam as transformadas de Fourier das densidades de magnetização orbital e de *spin* [76, 77], respectivamente, e podem ser aproximadas como:

$$\mathbf{S}(\mathbf{Q}) = \sum_n \mathbf{S}_n f_{n,S}(Q) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_n} \quad (2.23)$$

$$\mathbf{L}(\mathbf{Q}) = \sum_n \mathbf{L}_n f_{n,L}(Q) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_n}, \quad (2.24)$$

onde \mathbf{r}_n é a posição do n-ésimo átomo magnético na célula unitária, $f_{n,S(L)}(Q)$ representam os fatores de forma magnéticos de *spin* (orbital), e \mathbf{S}_n (\mathbf{L}_n) é o momento angular total de *spin* (orbital) do n-ésimo átomo. Os vetores \mathbf{A}'' e \mathbf{B}'' descrevem a geometria de espalhamento na forma: [76]

$$\mathbf{A}'' = \begin{pmatrix} \mathbf{A}''_{\perp\perp} & \mathbf{A}''_{\perp\parallel} \\ \mathbf{A}''_{\parallel\perp} & \mathbf{A}''_{\parallel\parallel} \end{pmatrix} = \frac{Q^2}{2k^2} \begin{pmatrix} 0 & -(\hat{k} + \hat{k}') \\ \hat{k} + \hat{k}' & 2\hat{k} \times \hat{k}' \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

$$\mathbf{B}'' = \begin{pmatrix} \mathbf{B}''_{\perp\perp} & \mathbf{B}''_{\perp\parallel} \\ \mathbf{B}''_{\parallel\perp} & \mathbf{B}''_{\parallel\parallel} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{k} \times \hat{k}' & -\hat{k}'(1 - \hat{k} \cdot \hat{k}') \\ \hat{k}'(1 - \hat{k} \cdot \hat{k}') & \hat{k} \times \hat{k}' \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

Assim, um resultado importante desta análise é que as densidades de magnetização orbital e de *spin* contribuem de forma diferente à seção transversal de espalhamento magnético (através da dependência da polarização dos vetores \mathbf{A}'' e \mathbf{B}''), o que permite separar cada contribuição

à densidade de magnetização total com uma análise da polarização do feixe espalhado⁷.

Dessa forma, a amplitude de espalhamento magnético \mathbf{M} tem a forma:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{M} \rangle &= \begin{pmatrix} \langle \mathbf{M}_{\sigma'\sigma} \rangle & \langle \mathbf{M}_{\sigma'\pi} \rangle \\ \langle \mathbf{M}_{\pi'\sigma} \rangle & \langle \mathbf{M}_{\pi'\pi} \rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \text{sen}2\theta S_2 & -2\text{sen}^2\theta[(L_1 + S_1)\cos\theta - S_3\text{sen}\theta] \\ 2(\text{sen}^2\theta)[(\cos\theta)(L_1 + S_1) + \text{sen}\theta S_3] & (\text{sen}2\theta)[2(\text{sen}^2\theta)L_2 + S_2] \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (2.27)$$

onde 2θ é o ângulo de espalhamento e $\frac{Q^2}{2k^2} = 2\text{sen}^2\theta$, com $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$; ou seja, dependendo da geometria de espalhamento e o canal de polarização analisado, usamos o termo adequado na matriz 2.27 para o cálculo das intensidades integradas. Também, devido a que as dependências angulares dos momentos orbital e de *spin* são diferentes, é possível determinar a relação L/S e, por exemplo, extrair conclusões sobre os estados de ionização das espécies magnéticas presentes.

Na Eq. 2.20 o segundo termo dentro do módulo (de espalhamento magnético) é menor que o termo de Thomson (primeiro termo) em um fator $\frac{\hbar\omega}{mc^2}$. Por exemplo, para uma energia incidente $\hbar\omega \sim 10$ keV, com mc^2 da ordem de 0.511 MeV, $\frac{\hbar\omega}{mc^2} \sim 0.02$. Além disto, o fator de forma magnético é menos intenso (de 3 a 4 ordens de grandeza) que o fator de forma de carga por ser a densidade de magnetização mais difusa espacialmente. Assim, quando calculamos a razão entre as seções transversais de espalhamento magnético e de carga encontramos que:

$$\frac{\sigma_{magn.}}{\sigma_{carga}} = \left(\frac{\hbar\omega}{mc^2} \right)^2 \left(\frac{N_m}{N} \right)^2 \left(\frac{F_{mag}}{F_{HKL}} \right)^2 \langle \mu^2 \rangle \sim 10^{-6} - 10^{-8} \langle \mu^2 \rangle, \quad (2.28)$$

onde N_m é o número de elétrons não emparelhados (magnéticos) do material sob estudo, N é o número total de elétrons por átomo, F_{mag} e F_{HKL} são os fatores de forma magnético e de carga, respectivamente.

2.2.4 Vantagens e desvantagens da DMRX

Após a descrição histórica e breve introdução teórica à DMRX, vamos comentar aqui suas vantagens e compará-la com a tradicional e maiormente conhecida, DN [78–80], justificando porque podemos considerar a DMRX como complementar desta última.

Em primeiro lugar, a DMRX permite a investigação de elementos altamente absorvedores de nêutrons (exemplo: Sm, Gd, Eu, veja nota de rodapé da página 12, Cap. 1). A resolução espacial é da ordem de $\sim 10^{-4}$ Å devido à alta colimação do feixe de raios-x, que representa entre uma e duas ordens de grandeza melhor que nos experimentos com nêutrons; tal res-

⁷Para não confundir com o potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, chamamos \mathbf{A}'' o vetor que depende do produto vetorial entre os vetores de polarização incidente e espalhado.

olução constitui uma grande vantagem no estudo de estruturas magnéticas incomensuráveis (por exemplo, no Ho [65, 81] ou no Cr [82]), ou de fenômenos de desordens magnéticas com alargamento do perfil das reflexões magnéticas de Bragg próximo das transições de fases (espalhamento crítico⁹). Quando se está próximo do ponto de transição de fase, a DMRX permite a integração dos efeitos de flutuação magnética sobre o espectro de energia devido ao elevado fluxo incidente. O número de pontos do espaço recíproco acessíveis com a DMRX é maior (Alcance Dinâmico maior). Além do mais, é uma ferramenta perfeita para a investigação de fenômenos magnéticos superficiais em pequenos volumes difratantes (magnetismo de superfície, micro-cristais, multicamadas) [83, 84] devido às pequenas áreas de focalização do feixe que se conseguem atualmente (inferiores a 1 mm²), daí que possam ser estudadas amostras muito pequenas de boa qualidade cristalina.

A DMRX ressonante é ideal no estudo dos íons $4f$, pois as bordas de absorção L se encontram entre 5 e 11 keV, um intervalo de energia muito conveniente para estudos de difração em geral. Além disto, é possível fazer análise espectroscópica do magnetismo presente através da análise dos níveis não ocupados acima da energia de Fermi (como no caso do EuS [85]). O aumento de intensidade nas bordas de absorção dos elementos magnéticos permite estudar amostras com momentos magnéticos pequenos.

A pesar das grandes vantagens da DMRX ressonante, o fato de observar aumentos ressonantes significativos nas bordas de absorção $L_{2,3}$ e $M_{3,4,5}$ limita o campo de aplicação da técnica quando se trata de elementos $3d$ (tecnologicamente muito importantes), como por exemplo Mn, Fe, Co e Ni. As bordas L destes elementos se encontram abaixo de 1 keV, que compromete o fenômeno da difração devido ao alto valor do comprimento de onda¹⁰. Outra desvantagem é que em materiais ferromagnéticos ocorre a superposição das reflexões magnéticas com as de carga (espalhamento Thomson). Também (desvantagem típica em processos de perturbação de segunda ordem) a intensidade espalhada não é fácil de interpretar em função de uma grandeza física simples, como o momento magnético (não é possível determinar seu valor absoluto no estado ordenado).

As desvantagens da DMRX ressonante tornam essencial o uso do regime de energias não ressonante, que permite determinar separadamente as contribuições de momento orbital e de *spin* ao fator de estrutura magnético (veja expressões (2.22- 2.27)), não separáveis com DN; no caso especial de raios-x de altas energias (acima de 80 keV), o elevado comprimento de penetração do feixe permite analisar o volume total do material, da mesma forma que com DN. Neste regime de altas energias podem se conseguir aumentos importantes do sinal volumétrico, independentemente da composição do material estudado; além do mais, os pequenos valores de comprimento de onda e seção de choque eliminam os efeitos de extinção, que permite fazer medidas precisas dos fatores de estrutura dentro da primeira aproximação de Born.

⁹Na investigação do espalhamento crítico, o pico de Bragg magnético pode ser bem separado do espalhamento crítico difuso, como será visto no caso do Gd₂IrIn₈ neste trabalho, Cap. 5.

¹⁰Com o desenvolvimento da difração magnética com raios-x moles, esta desvantagem vem sendo minimizada já que a técnica se adapta muito bem aos metais de transição; veja, por exemplo, as Refs. [86–88].

Por outro lado, na difração de nêutrons a interação não somente tem lugar com o núcleo, mas também com os elétrons através de uma interação dipolar magnética, que tem importantes implicações quando o material espalhador contém átomos leves como hidrogênio ou oxigênio, pois a resposta é maior que com raios-x. Os nêutrons têm momento magnético diferente de zero, pelo qual são sensíveis às espécies magnéticas dentro de uma amostra. Também, o comprimento de onda é comensurável com as distâncias interatômicas e a energia (meV) é comparável tanto com as excitações da rede como as magnéticas (fônons e mágons), que faz dessa radiação uma prova ideal de fenômenos “estáticos” e dinâmicos dos arranjos atômicos, diferentemente de um feixe de raios-x com a mesma energia (um exemplo de fenômenos dinâmicos são as excitações do campo cristalino, que podem ser estudadas com difração inelástica de nêutrons, INS).

Resumindo, mostramos agora as diferenças entre as técnicas de espalhamento magnético de raios-x e de nêutrons no estudo das estruturas magnéticas:

- Na DN o feixe incidente interage com o núcleo atômico através de forças de curto alcance (espalhamento nuclear), e com elétrons não emparelhados através de uma interação dipolar magnética (espalhamento magnético). Os dois tipos de espalhamento são comparáveis em intensidade enquanto que no espalhamento de raios-x a contribuição magnética é consideravelmente menor (~ 6 ordens de grandeza). Conseqüentemente, a determinação de estruturas magnéticas a partir de amostras em pó é ainda uma tarefa típica do espalhamento de nêutrons.
- Os fatores de forma são diferentes entre as três técnicas: na DMRX ressonante, a extensão espacial dos níveis mais internos é relevante e virtualmente não existe decrescimento da amplitude de espalhamento em função da transferência de momento. Na DMRX não ressonante, os fatores de forma de momento angular orbital e de *spin* podem ser determinados separadamente (e dependem da posição do vetor de transferência de momento, ou vetor do espaço recíproco). Os nêutrons (na DN) são sensíveis a uma combinação de ambos.
- A informação sobre dependência angular e de polarização da amplitude de espalhamento, no caso da DMRX, é maior que no caso da DN. O espalhamento de nêutrons é sensível somente ao momento magnético perpendicular ao vetor de espalhamento \mathbf{Q} , enquanto os raios-x conseguem “enxergar” várias componentes de \mathbf{L} e \mathbf{S} (expressão 2.27).

Finalmente, pode-se afirmar que tanto a difração de nêutrons como a difração magnética de raios-x são as técnicas mais importantes para a investigação das estruturas magnéticas na matéria, que são altamente complementares entre si e que, entendendo quais as vantagens e desvantagens de cada uma, podemos escolher acertadamente o uso de uma e/ou outra para o estudo de um problema específico em magnetismo.

Técnicas Experimentais

Na parte introdutória deste trabalho discutimos as propriedades físicas dos compostos magnéticos da família $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$ ($R = \text{Nd-Tb}$; $M = \text{Rh, Ir}$; $m = 1, 2$; $n = 0, 1$). Argumentamos como, a partir dos resultados prévios para os compostos com $R = \text{Nd, Gd, Sm}$ [28, 30] pretendíamos avançar no entendimento das propriedades magnéticas dos compostos desta família através do estudo dos efeitos de CEF e das interações de troca e sua influência no comportamento de tais propriedades. Para isto, a nossa motivação foi determinar a estrutura magnética de alguns dos materiais já existentes desta família, bem como de compostos inéditos com $R = \text{Tb}$, sintetizados durante esta tese.

Neste capítulo, descrevemos o processo de síntese das novas amostras monocristalinas de Tb e os métodos de caracterização das propriedades macroscópicas e, mais detalhadamente, o processo de determinação da estrutura magnética.

3.1 Crescimento dos monocristais

A nova série de compostos monocristalinos $\text{Tb}_m M_n \text{In}_{3m+2n}$ ($m = 1, 2$; $n = 0, 1$) foi sintetizada no Laboratório de Propriedades Ópticas e Magnéticas do Sólido (GPOMS), da UNICAMP, pela técnica de fluxo metálico [44, 89].

Os Elementos químicos Tb, Rh, Ir e In, com pureza maior que 99.95%, são pesados de acordo com a proporção estequiométrica 1:1:20 para os compostos $\text{Tb}M\text{In}_5$ ($M = \text{Rh, Ir}$), 2:1:20 para o composto Tb_2RhIn_8 e 1:20 para o TbIn_3 . Estas quantidades são colocadas em um cadinho de alumina com o metal In em excesso no topo e uma lâ de quartzo cobrindo o conjunto, que é então colocado dentro de uma ampola de quartzo e selado com vácuo primário

(da ordem de 10^{-3} Torr)¹. Este conjunto é aquecido em um forno tubular convencional até uma temperatura de 1100 °C (rampa de subida de 200 °/h), e mantido nessa temperatura durante 2 h. Em seguida, é esfriado com taxa de ~ 10 °C/h até 650 °C, temperatura na qual o In metálico em excesso permanece líquido (apresenta o menor ponto de fusão da mistura com 156.6 °C), e a fase desejada está supostamente formada. Chegado nesse ponto, a ampola é retirada rapidamente do forno, invertida e colocada em uma centrífuga durante ~ 1 minuto para favorecer a expulsão do In líquido e deixar os cristais dentro do cadinho de alumina.

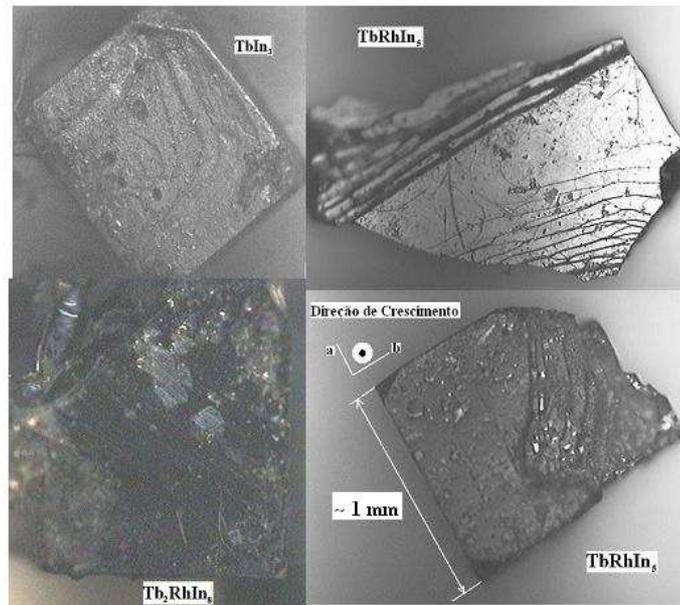


Figura 3.1: Fotografias de monocristais bem formados, obtidos pelo método descrito no texto: $TbIn_3$ (posição superior esquerda), dois cristais de $TbRhIn_5$ (superior e inferior direita), e de Tb_2RhIn_8 (inferior esquerda). Em todos os casos os cristais crescem ao longo da direção $[0,0,l]$ - perpendicular ao plano do papel. Para os cristais mostrados, a maior dimensão ao longo de uma das arestas no plano é de ~ 1 mm.

Na maioria dos casos, os cristais são retirados do cadinho sem muito esforço – ocasionalmente, não se consegue descartar todo o In da mistura, dificultando a extração dos cristais e exigindo um ataque químico controlado. As fases procuradas foram conseguidas na primeira tentativa de crescimento. A maioria dos cristais usados nos experimentos apresentam uma forma de plaqueta com dimensões da ordem de $\sim 1 \times 1 \times 0.2$ cm³, com a direção de crescimento ao longo da direção $[0,0,l]$, perpendicular ao plano ab (face maior). Na Fig. 3.1 mostramos cristais selecionados de $TbIn_3$, $TbRhIn_5$ e Tb_2RhIn_8 com a face correspondente ao plano ab bem desenvolvida - a direção $[0,0,l]$ é representada pela normal ao papel. Para as medidas de DMRX foram selecionados cristais de até ~ 3 mm de comprimento em uma das arestas no

¹Não foi possível sintetizar a fase Tb_2IrIn_8 , mesmo após variadas tentativas com diferentes relações de concentração dos compostos de partida e com acompanhamento detalhado dos diagramas de fases binários Tb-Ir, Ir-In, Tb-In. Novas tentativas de síntese deste composto estão em andamento visando o estudo comparativo dentro de toda a série com $R = Tb$. No entanto, a não existência deste material, não prejudica as conclusões deste trabalho.

plano.

3.2 Caracterização por Difração de raios-x

Para confirmarmos a formação e pureza das fases desejadas nos monocristais crescidos, alguns cristais foram pulverizados em um almofariz de Ágata e investigados por difração de raios-x em pó em um difratômetro Rigaku à temperatura ambiente, com radiação K_α do Cu na geometria Bragg-Brentano. O padrão de difração mostrou picos intensos e bem definidos que puderam ser indexados como fases tetragonais do tipo HoCoGa_5 e Ho_2CoGa_8 [6, 90] – Grupo Espacial $P4/mmm$ (D_{4h}^1 , No. 123) – e AuCu_3 para o composto cúbico TbIn_3 [91], $Pm\bar{3}m$, No. 221. Dois picos *espúrios*, associados à fase cúbica do fluxo residual do In em excesso utilizado, aparecem em todos os padrões. O excesso pode ficar na superfície dos grãos (pequenas inclusões do próprio fluxo de In) ou na superfície do cristal. Os parâmetros da rede cristalina são mostrados na Tabela 4.1 do próximo capítulo, conjuntamente com os parâmetros magnéticos T_N , μ_{eff} , e θ_p .

A orientação dos cristais foi determinada pelo método de Laue, confirmando a orientação da normal à face maior dos cristais como sendo paralela à direção $[0,0,1]$ e as direções $[1,0,0]$ e $[0,1,0]$ paralelas às arestas do plano e perpendiculares à primeira.

Para as experiências de DMRX, os melhores cristais são submetidos a um polimento mecânico da superfície para eliminar o excesso de In da superfície e aumentar a refletividade aos raios-x. Inicialmente é feito um lixamento manual para remover a superfície mais externa, em seguida um polimento com líquidos concentrados de Alumina de diferentes tamanho de grãos (na seqüência $1\ \mu\text{m}$, $0.3\ \mu\text{m}$, $0.1\ \mu\text{m}$, $0.05\ \mu\text{m}$). A qualidade deste processo é testada por difração de raios-x de alta resolução em um difratômetro de 04-círculos Phillips com monocromador de Ge (2,2,0) no laboratório do Grupo de Cristalografia Aplicada da UNICAMP. Este equipamento permite avaliar a estrutura de mosaico do cristal através da largura à média altura (FWHM) de uma varredura em $\Delta\mathbf{G}$ – chamada de varredura transversal, \mathbf{G} é o vetor do espaço recíproco, definido como $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, e igual a $\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, transferência de momento, quando se cumpre a lei de Bragg. Estas medidas permitiram determinar um FWHM $\leq 0.1^\circ$ em todos os casos, o que favorece o estudo das correlações magnéticas microscópicas com a técnica DMRX.

É importante destacar que o processo de polimento mecânico foi aplicado também em novos cristais de GdIn_3 (cujos parâmetros estruturais podem ser encontrados na Ref. [90]) e em amostras já existentes de Gd_2IrIn_8 , GdRhIn_5 e Sm_2IrIn_8 [35], cujas estruturas magnéticas são discutidas nos Caps. 4, 5 e 6.

3.3 Medidas magnéticas macroscópicas em função da temperatura

3.3.1 Susceptibilidade Magnética

Todos os novos monocristais da família $Tb_mM_nIn_{3m+2n}$ foram caracterizados através de medidas de susceptibilidade volumétrica dc usando um magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) modelo MPMS-5 da Quantum Design que permite experimentos entre 2 e 800 K para campos entre 0 e 5 T. Nos nossos experimentos trabalhamos em um intervalo de temperaturas de 2 - 300 K, com um campo aplicado de 1 kOe. O magnetômetro MPMS-5 com seu sensor SQUID permite fazer medidas de momento magnético com uma sensibilidade da ordem de 10^{-6} emu. As amostras são fixadas no interior de um canudo plástico que fica preso no final de uma vareta de fibra de carbono. A parte superior da vareta é acoplada ao sistema de transporte do magnetômetro, permitindo o movimento vertical das amostras através das bobinas de captação acopladas ao sensor SQUID. Inicialmente, centralizamos a amostra com relação às bobinas de captação. Durante as medidas, quando a amostra é movimentada através das bobinas, a variação de fluxo magnético induz uma voltagem detectada pelo SQUID que é proporcional ao momento magnético da amostra. O campo magnético aplicado sobre a amostra, bastante homogêneo, é gerado por um magneto supercondutor.

Nas nossas experiências de susceptibilidade magnética, aplicamos um campo paralelo ($\chi_{//}$) e perpendicular (χ_{\perp}) ao eixo c dos compostos tetragonais, e paralelo a uma das direções cúbicas no caso do $TbIn_3$.

3.3.2 Calor Específico

As medidas de calor específico, sem campo aplicado, foram coletadas em função da temperatura nos compostos $Tb_mM_nIn_{3m+2n}$ em um equipamento comercial PPMS-9T (Physical Property Measurement System - Quantum Design) que, para esta função, utiliza um microcalorímetro comercial e o método de relaxação [92, 93]. Neste sistema é possível realizar medidas entre 0.3 - 350 K, com aplicação de campos entre 0 e 9T, sendo que para medidas no intervalo 0.3 - 1.8 K utiliza um sistema de refrigeração de He^{3+} .

No PPMS se mede o calor específico de um material à pressão constante $C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p$, onde Q representa a quantidade de calor fornecido ao material², m é a massa da amostra, e dT é variação da temperatura do material sob a quantidade Q de calor aplicada.

Do ponto de vista do *setup* experimental, a amostra é montada na pequena plataforma de um microcalorímetro (*Puck*) e o contato com a plataforma é feito através de uma graxa térmica (Apiezon N ou H). A plataforma fica suspensa através de oito fios condutores muito finos soldados nela, de um lado, e nas paredes do *Puck*, do outro. Estes fios fornecem o contato elétrico entre o *Puck*, um aquecedor e um termômetro, localizados na parte inferior da

²Note que a letra ‘ Q ’, em itálica, para o pulso de calor aplicado ao sistema está diferenciada do vetor \mathbf{Q} do espaço recíproco justamente pela notação vetorial deste último (em negrita).

plataforma, e dão o suporte estrutural desta. Uma bomba turbo-molecular produz um vácuo suficiente para que a condutância térmica entre a plataforma e o banho térmico (no *Puck*) seja totalmente dominada pela condutância dos fios[94]. O sistema aplica uma quantidade de calor conhecida a uma taxa constante durante um tempo fixo, seguida de um período de resfriamento da mesma duração. A variação de temperatura é então monitorada.

O processo todo é descrito pela equação:

$$C_{total} \frac{dQ}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t),$$

K_w representa a condutividade térmica do *Puck*, T_b é a temperatura do banho térmico e $P(t)$ a potência aplicada no instante t . A solução desta equação é do tipo exponencial, $e^{t/\tau}$ e da constante de tempo se obtém o calor específico total, $\tau = C_{total}/K_w$. Previamente, realiza-se uma medida com o *Puck* sem amostra (somente graxa térmica é colocada na plataforma) para obter o calor específico do porta-amostra. Posteriormente, estes dados são subtraídos da medida com a amostra para obtermos o calor específico do material.

Nos experimentos com os compostos de Tb foi usado o intervalo de temperaturas 1.8 - 150 K. Em todos os casos, para calcular a entropia magnética, a contribuição fonônica foi estimada dos dados de calor específico de compostos não-magnéticos de referência $Y_m M_n \text{In}_{3m+2n}$, sintetizados para tal fim. Os compostos não magnéticos de $Y_m M_n \text{In}_{3m+2n}$ foram caracterizados também por difração de raios-x convencional para comprovar a presença da fase procurada.

3.3.3 Resistividade Elétrica

Os experimentos de resistividade elétrica foram feitos, a campo zero e em função da temperatura, utilizando-se a opção de Transporte (ACT) do PPMS-9 (QD) com a corrente aplicada no plano *ab* dos cristais. Foi usada uma configuração de quatro pontas (duas para voltagem e duas para corrente) e uma ponte de resistência AC de baixa frequência. Esta técnica (chamada de técnica de quatro pontas) é bastante usual, e permite eliminar os efeitos da resistência dos contatos e fiação na medida da resistividade da amostra.

As amostras são cortadas de forma regular e as distâncias entre os contatos são aproximadamente as mesmas (Veja na Fig. 3.2 a foto de um cristal de Tb_2RhIn_8 preparado para estas medidas). Para determinar a resistividade $\rho(T)$ da amostra se mede a distância (l) entre os contatos de voltagem e a área (A) da seção transversal da amostra por onde passa a corrente I . $\rho(T)$ é então determinada como:

$$\rho = \frac{V A}{I l}, \quad (3.1)$$

onde V é a queda de potencial medida e I representa a corrente através da amostra.

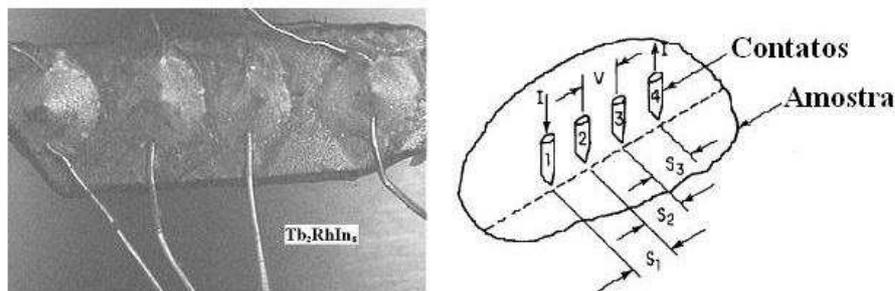


Figura 3.2: Geometria empregada nas medidas de resistividade, na configuração de quatro pontas. A figura da esquerda é uma foto do cristal de Tb_2RhIn_8 com os quatro contatos dispostos linearmente; a corrente (I) é injetada através dos dois eletrodos externos, enquanto a voltagem (V) é medida nos dois internos (figura da direita).

Para estas medidas, nossas amostras foram previamente lixadas para garantir uma superfície sem contaminação por excesso de In metálico. A amostra é fixada no suporte (*Puck*) com uma pequena quantidade de graxa térmica, que garante um bom contato térmico.

3.4 Considerações Práticas para a Difração Magnética de Raios-x

3.4.1 Descrição da Linha XRD2 do LNLS

A luz síncrotron é a radiação eletromagnética emitida por elétrons (ou pósitrons) relativísticos que atravessam um campo magnético estático e são acelerados sob a ação da força de Lorentz. Nas fontes de luz síncrotron os elétrons se encontram reunidos em “pacotes” e percorrem uma trajetória fechada em câmaras de ultra alto vácuo. No Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, Brasil, onde foram realizadas a maior parte das nossas medidas, os elétrons são acelerados em três etapas. Inicialmente alcançam uma energia de 120 MeV em um acelerador linear (LINAC, Fig. 3.3, seções 1 e 2). Em seguida, são injetados em um acelerador circular secundário (*Booster* ou *síncrotron injetor*) onde são acelerados até 500 MeV (seção 3), e finalmente são injetados em um anel de armazenamento (seção 4) onde são acelerados até a energia final de 1.37 GeV. O anel de armazenamento é constituído por seções retas intercaladas com seções curvas onde se encontram os dipolos magnéticos (ou *bending magnets*) que permitem fechar a trajetória dos elétrons. No LNLS, o diâmetro deste anel de armazenamento é de 30 m e possui 12 dipolos (desviando o feixe de elétrons em 30° cada); a luz síncrotron é produzida essencialmente nos dipolos magnéticos, que permitem a instalação de duas linhas de luz (seção 5) por dipolo. Parte da energia perdida pelos elétrons na forma de radiação é repostada por meio de uma cavidade de rádio-frequência (cavidade-RF) que fornece energia aos elétrons de maneira sincronizada a cada vez que estes percorrem uma volta dentro do anel. Cada saída de luz síncrotron chega em uma ou mais estações experimentais. Na saída A do dipolo 10 se encontra a estação experimental dedicada aos experimentos de difração ressonante de raios-x (linha de luz XRD2).

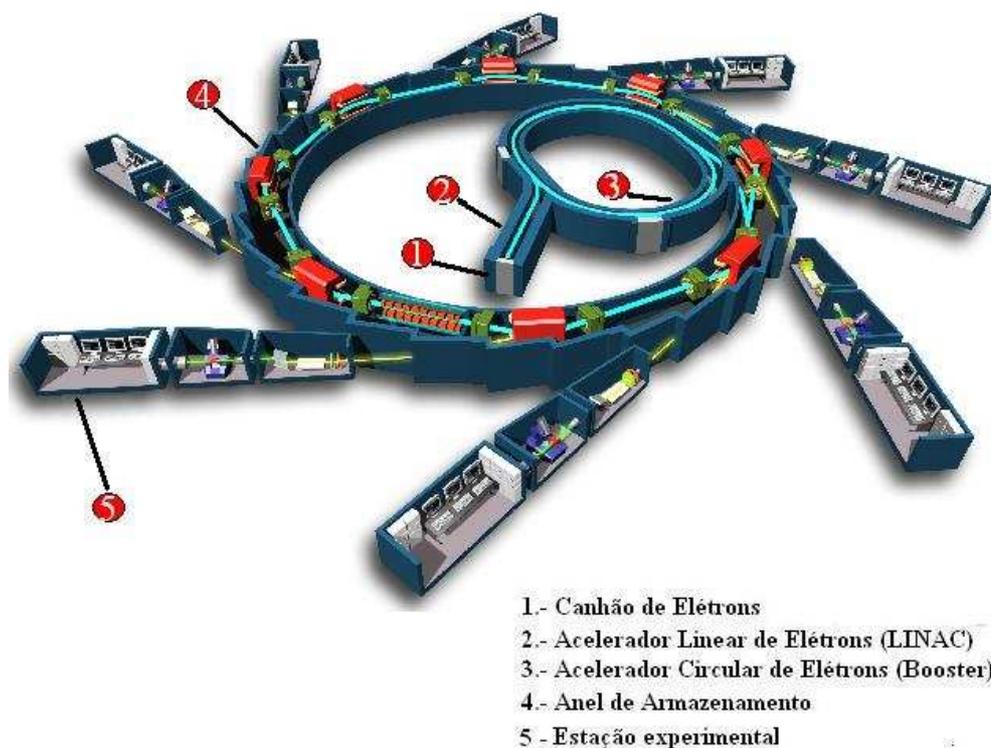


Figura 3.3: Diagrama esquemático de uma fonte de luz síncrotron. Os números em círculos vermelhos representam cada uma das partes descritas embaixo do desenho.

Nas fontes de luz síncrotron mais avançadas, chamadas de síncrotrons de terceira geração, a radiação é produzida por meio de dispositivos de inserção (*insertion devices*), que são conhecidos como *wigglers* ou *onduladores*. Estes dispositivos de inserção são compostos de dois arranjos de ímãs permanentes com polaridade invertida formando uma rede linear de campos magnéticos alternados com período da ordem de alguns centímetros. Desta forma, os elétrons oscilam no interior do dispositivo emitindo luz síncrotron a cada oscilação. O campo magnético destes dispositivos pode ser aumentado ao diminuir a distância entre os dois arranjos de ímãs (*gap* destes dispositivos). Dessa forma, o aumento da intensidade do feixe com dispositivos de inserção comparado com a intensidade proveniente de um dipolo, provém principalmente do aumento do número de períodos magnéticos (para o caso de se ter o mesmo valor do campo magnético) no caso dos *wigglers*, e da interferência construtiva da radiação emitida nas oscilações dos elétrons (que se somam em fase e produzem um espectro contínuo com uma estrutura de harmônicos principais) no caso dos *onduladores*. Assim, pode-se obter um intervalo de energia que vai do infra-vermelho até raios-x “duros”, com fontes menores e menor divergência angular (horizontal), que o torna ideal para se obter uma concentração maior de energia luminosa na amostra. As fontes de luz síncrotron otimizadas para o trabalho com estes dispositivos podem assim fornecer feixes de raios-x com um aumento considerável do fluxo e brilhância do feixe. A brilhância é definida como o número de fótons por segundo e por unidade de volume do espaço de fase e é dado em unidades de fótons/seg/mm²/mrad²/(0.1%bw) onde

o 0.1%bw corresponde a uma largura de banda (*band width*) espectral de 0.1% ou 10^{-3} . Já o fluxo é medido em fótons/seg/(0.1%bw) e corresponde ao número de fótons que chega em uma determinada área integrando sobre todo o ângulo sólido que é aceita pelos elementos ópticos da linha de luz. Neste trabalho, também apresentaremos resultados (Cap. 6) obtidos em duas fontes de terceira geração, o ESRF (Grenoble) e o APS (Chicago) para um dos compostos estudados (Sm_2IrIn_8).

A maior parte dos nossos dados de DMRX foram coletados na Linha XRD2 do LNLS. Uma descrição completa dos detalhes técnicos desta linha de luz e a caracterização da mesma, que inclui um estudo de ordenamento multipolar no Hólmio e difração magnética no NiO, podem ser encontradas nas Refs. [95, 96]. Nesta parte descrevemos os pontos mais importantes relacionados com a instrumentação usada nas nossas experiências, e que constituem a parte central da tese.

A linha XRD2 se encontra na saída D10A do anel do LNLS (dipolo número 10 e ângulo de saída de 4°). Um espelho com uma camada de Rh metálico é usado para focalizar verticalmente o feixe na amostra e para eliminar os harmônicos de terceira e quarta ordem que passariam pelo monocromador. Isto permite também melhoras consideráveis na relação sinal-ruído dos picos de Bragg. Este feixe passa então através de um monocromador duplo cristal de Silício, Si(1,1,1), com um sistema de refrigeração de água no primeiro cristal e focalização sagital no segundo cristal. Isto quer dizer que o segundo cristal de Si pode ser curvado com raio de curvatura paralelo ao feixe incidente para aumentar o aproveitamento da intensidade produzida pelo dipolo magnético, podendo-se assim concentrar horizontalmente até 5 mrad do feixe incidente sobre a amostra; o movimento dos dois monocristais de Si pode ser controlado remotamente por computadores. Um sistema de fendas, vertical e horizontal, é colocado antes do espelho e após o monocromador para definir o tamanho do feixe; ocasionalmente, antes da amostra também é colocado um outro sistema, similar desses dois, para reduzir o espalhamento nas duas direções e permitir uma redução do tamanho do feixe inicialmente definido pelas fendas primárias antes do espelho e pela focalização do cristal sagital no monocromador. Para monitorar a intensidade do feixe monocromático incidente, utiliza-se uma câmara de ionização primária que fica localizada na saída do caminho de vácuo após o monocromador. Para preservar o alto fluxo produzido pela óptica e reduzir a radiação de fundo, toda a estação experimental contém um caminho de vácuo (*flight-path*) entre a saída da câmara de ionização primária e o difratômetro. Finalmente, um difratômetro HUBER de 6 círculos permite a investigação do espaço recíproco, utilizando-se como software de controle do mesmo o programa SPEC, em ambiente LINUX. Este tipo de equipamento permite realizar experimentos em ambos os planos de espalhamento, vertical e horizontal, em uma geometria de quatro círculos, com uma possível extensão para uma configuração de seis círculos adicionando um analisador $\theta - 2\theta$. Na Fig. 3.4, mostramos esquematicamente, e com fotos, algumas das partes descritas.

Para as experiências de DMRX em função da temperatura, as amostras são colocadas no “dedo frio” de um criostato com sistema de ciclo fechado de He que trabalha na faixa de

temperatura de 10 K a 300 K (dependendo da faixa utilizada, conseguimos uma resolução em T de ~ 0.01 K). A orientação das amostras é escolhida de tal forma que a zona $[h,0,l]$ (ou $[0,k,l]$) seja coincidente com o plano de espalhamento vertical do difratômetro (Figs. 3.5 e 3.6). O feixe de raios-x, para interagir com a amostra dentro do criostato, passa através de uma janela cilíndrica de Berílio (Be).

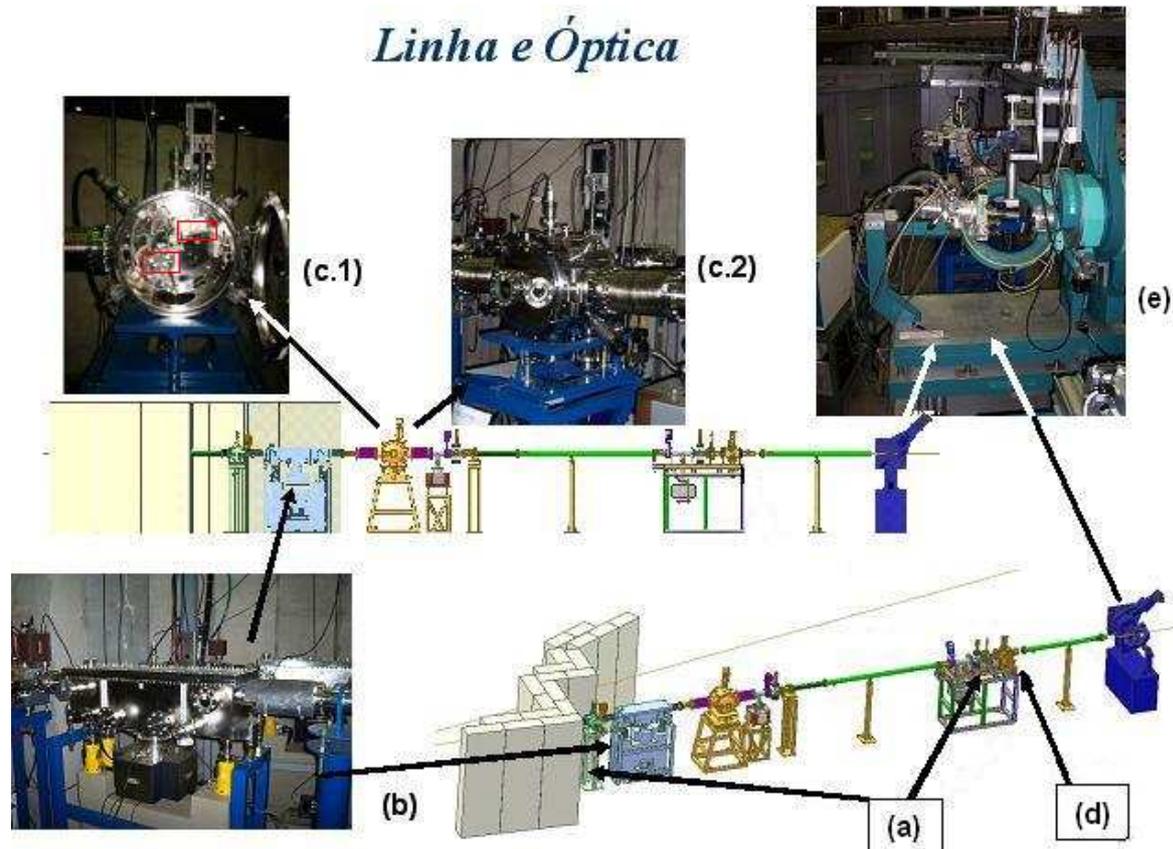


Figura 3.4: A configuração experimental da linha XRD2 usada nas experiências deste trabalho. (a) conjunto de fendas antes do espelho e após o monocromador; (b) Espelho; (c.1) Monocromador aberto mostrando, em vermelho, os dois cristais (inferior esquerdo: primeiro cristal; superior direito: cristal sagital), (c.2) monocromador fechado. (d) Monitor para controle do fluxo. (e) Goniômetro HUBER de 6 círculos.

Para estudos de alta resolução, montamos um cristal analisador de Grafite pirolítico (006) ou Ge(333/111) sobre o difratômetro de 6 círculos, no braço 2θ do detector. Quando disponível, um analisador de polarização linear é também usado no braço 2θ para estudos de polarização do feixe espalhado; nesses casos, o cristal de Grafite (006) foi escolhido para difratar em ângulos de Bragg próximo de 45° (o cristal de Ge(333/111) foi usado nos estudos de polarização dos compostos de Gd, onde não foi utilizado o polarímetro). Este equipamento permite girar o cristal analisador em torno do feixe de raios-x espalhado para fazer uma análise de polarização linear completa, permitindo acessar os dois canais de polarização, $\sigma-\sigma'$ (espalhamento de carga,

Expressão (2.19)) e $\sigma - \pi'$ (espalhamento magnético, Expressão (2.18)) sem girar fisicamente a polarização incidente. Em todas as nossas experiências foi usado um detector de estado sólido com sistema de refrigeração de nitrogênio líquido, exceto nas experiências de análise de polarização, em que um detector cintilador foi usado. O detector de estado sólido é capaz de separar o feixe monocromático proveniente do espalhamento elástico do sinal da fluorescência da amostra quando a energia incidente está próxima da borda de absorção, que não é possível fazer com a menor resolução em energia dos detectores cintiladores.

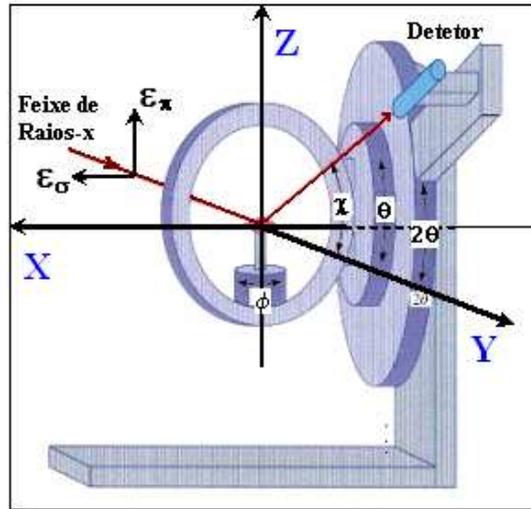


Figura 3.5: Difratômetro HUBER de 4 + 2 círculos para pesquisas no espaço recíproco, na geometria vertical.

O dipolo da linha XRD2 emite um feixe de fótons com um fluxo de $\sim 2 \times 10^{10}$ fótons/s, para uma energia em torno de 8 keV, com uma corrente de 100 mA em uma área de ~ 0.6 mm (vertical) x 2.0 mm (horizontal) na posição da amostra, com uma resolução em energia de $\frac{\delta E}{E} \sim 5 \times 10^{-4}$. As experiências de DMRX são feitas na geometria vertical, com o plano de espalhamento perpendicular à polarização linear dos fótons incidentes (polarização σ , Fig. 3.5) [70].

3.4.2 As intensidades integradas

Para a verificação experimental da seção transversal de espalhamento ressonante (Apêndice A, Eq. 2.8), precisa-se medir a refletividade da amostra em questão para diferentes reflexões (magnéticas) de Bragg. É difícil fazer medidas absolutas de refletividade, devido a que deve se determinar o fluxo de raios-x incidente na amostra, assim como o valor absoluto do coeficiente de absorção μ . Em princípio, é possível estimar a variação do fluxo incidente a partir de mudanças na orientação da amostra. No caso de forte absorção, como acontece na difração ressonante de raios-x, o coeficiente de absorção entra nos cálculos da refletividade como um fator comum; conseqüentemente, resulta mais fácil fazer medidas relativas de refletividade,

incluindo um fator de amplitude constante, quando se comparam dados experimentais com modelos teóricos.

As medidas de refletividade dependem dos detalhes experimentais (divergência do feixe incidente, a estrutura de mosaico da amostra ou a resolução instrumental). Considerando que resulta praticamente impossível modelar todas estas dependências, uma aproximação comum é eliminá-las experimentalmente através da “integração” da refletividade sobre todas estas variáveis; este procedimento se conhece comumente como medidas de *intensidade integrada* de uma reflexão de Bragg.

Em uma representação do espaço recíproco, a refletividade de uma amostra é função das três coordenadas deste espaço. Assim, a intensidade integrada representa uma integral sobre estas três variáveis. Os ângulos de um difratômetro de quatro círculos podem ser interpretados como: o ângulo de espalhamento 2θ , que determina o vetor de espalhamento \mathbf{Q} , conseqüentemente, uma varredura do círculo 2θ representa uma varredura longitudinal no espaço recíproco. Varreduras em χ e θ (Fig. 3.5), por outro lado, não mudam o ângulo de espalhamento, daí que, em primeira aproximação, elas representem varreduras transversais ao longo de eixos ortogonais (os círculos θ e χ são perpendiculares) no espaço recíproco. Assim sendo, as intensidades integradas podem ser medidas através da integração sobre os três parâmetros 2θ , χ e θ . O movimento do círculo ϕ é fixo nas experiências descritas neste trabalho.

Para desenvolver este tipo de experimento, precisa-se definir primeiramente a chamada Matriz de Orientação [97]. Esta matriz relaciona o espaço recíproco e os ângulos do difratômetro (orientação do cristal), para isto devem-se definir:

1. Os parâmetros da rede e ângulos entre os eixos cristalográficos.
2. Alinhar duas reflexões não paralelas no espaço recíproco e introduzir os valores de θ , 2θ , χ e ϕ (Fig. 3.5).
3. Estabelecer a direção azimutal: perpendicular à superfície e contida no plano de difração.

O processo de definição da matriz de orientação é feito com um detector cintilador. A energia de trabalho para as nossas experiências de DMRX ressonante é próxima de uma borda de absorção (no caso, as bordas de absorção $L_{2,3}$ dos íons de terra rara presentes nos compostos sob estudo), e o fundo (*background*) é afetado por efeitos de fluorescência. Como referido acima, devido à pouca resolução em energia dos detectores deste tipo, este efeito não pode ser filtrado e é conveniente usar um detector de estado sólido com sistema de esfriamento de N_2 líquido. Desta forma, a resolução em energia é aumentada o suficiente para permitir a discriminação entre o espalhamento elástico e as linhas de fluorescência. Em particular, enquanto um canal do detector era usado para coletar os dados do processo elástico, um outro canal foi usado para coletar o sinal da fluorescência L_β .

As intensidades integradas das reflexões de Bragg foram calculadas através da integração numérica (ajustes) de varreduras longitudinais $\theta - 2\theta$. Varreduras em θ não somente con-

firmaram a qualidade dos cristais usados através da estrutura de mosaico caracterizada pela largura à meia altura, FWHM, da ordem de $\sim 0.05^\circ$ para reflexões de Bragg, previamente investigada com tubo de raios-x, mas também verificou-se esta mesma largura nos picos magnéticos. As varreduras $\theta - 2\theta$ e θ são feitas em um intervalo angular de $\pm 0.2^\circ$ centrado em um pico de Bragg, com passo angular constante a medida que os fótons espalhados são contados no detector.

3.4.3 Experimentos de DMRX ressonante

Para o estudo do magnetismo em compostos de terras raras é conveniente, como referido no capítulo anterior, sintonizar a energia dos fótons incidentes próxima das apropriadas bordas de absorção $L_{2,3}$ destes íons. Com a energia escolhida, começa-se então a busca por picos superestruturais ao longo de várias direções de simetria na zona de Brillouin, segundo seja permitido pela geometria vertical de espalhamento. Após encontrar uma reflexão superestrutural (não permitida para picos de carga), uma varredura em energia é feita para um vetor de espalhamento \mathbf{Q} fixo, o máximo de intensidade dessa curva é definido então como a energia da ressonância (E_{res}). A observação de um máximo na varredura em energia é consistente com uma reflexão superestrutural de origem magnética. Assim, para aproveitar este máximo de aumento ressonante, a energia do feixe incidente é fixada em E_{res} .

Outros testes da origem magnética das reflexões são feitos: dependência com a temperatura das intensidades magnéticas, análise da polarização do feixe espalhado sempre que possível³.

Determinação da direção dos momentos magnéticos

A estrutura magnética é determinada pelo vetor de propagação AFM, \mathbf{q} , e a direção dos momentos magnéticos nos íons ressonantes. Experimentalmente, o vetor \mathbf{q} pode ser conhecido a partir do tipo de reflexões satélites $\mathbf{G} \pm \mathbf{q} \equiv \mathbf{Q}$ observadas (\mathbf{G} é o vetor do espaço recíproco para um dado pico de carga e \mathbf{Q} é o vetor de espalhamento, definido como $\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$). A direção dos momentos magnéticos é determinada através da comparação das intensidades integradas experimentais para diferentes \mathbf{Q} e as intensidades calculadas, para os mesmos vetores \mathbf{Q} , a partir do fator de estrutura magnético, como veremos a seguir.

A expressão para a intensidade integrada de uma reflexão magnética decorrente de ressonância $E1$, pode ser escrita a partir da Expressão 2.11:

$$I \propto \frac{1}{\mu^*(\sin(2\theta))} \left| \sum_n \hat{z}_n \cdot \hat{k}' e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_n} \right|^2, \quad (3.2)$$

\hat{z}_n representa um vetor unitário na direção do momento magnético no n-ésimo íon resso-

³Neste trabalho, durante as experiências com o composto TbRhIn₅, houve problemas mecânicos com o polarímetro da linha XRD2 e não foi feita esta análise.

nante, \mathbf{r} caracteriza o vetor de posição de tais íons, $\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ é o vetor de espalhamento, \hat{k}' um vetor unitário na direção do vetor da onda espalhado, e $\frac{1}{\text{sen}(2\theta)}$ representa o fator de Lorentz. $\mu^* = \mu \left(\frac{\text{sen}(\beta) + \text{sen}(\alpha)}{\text{sen}(\beta)} \right)$ é uma correção ao coeficiente de absorção para o caso em que $\alpha \neq \beta$ – Os ângulos α (β) são definidos na Fig. 3.6 como o ângulo entre o feixe incidente (espalhado) com a superfície da amostra – com o círculo $\chi = 0$ (normal à superfície da amostra contida no plano de espalhamento). O caso simétrico quando $\beta = \alpha$ é discutido na Ref. [98]. Quando $\chi \neq 0$, o cálculo de α e β fica mais complicado, mas uns poucos artifícios geométrico-matemáticos (não mostrados) a partir da análise da Ref. [98] permitem calcular estes ângulos com o ângulo azimutal ϕ fixo (condição verdadeira no caso da linha XRD2 onde a inclusão do criostato limita este movimento).

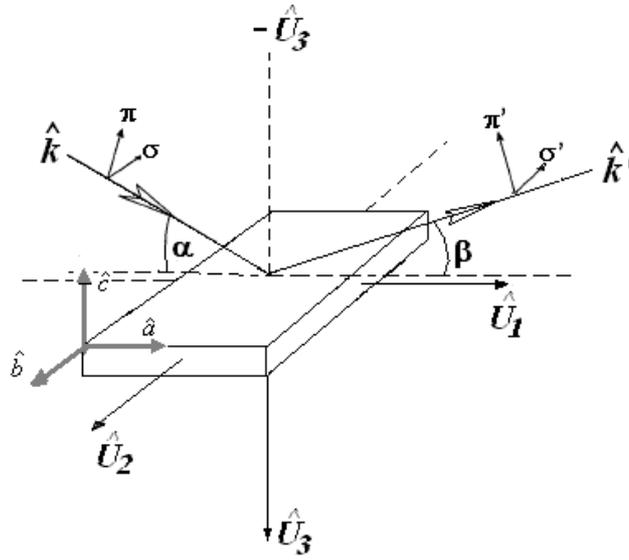


Figura 3.6: Orientação das amostras nas medidas de difração magnética de raios-x definida pelas direções \hat{U}_1 , \hat{U}_2 e \hat{U}_3 que representam um sistema coordenado de laboratório. α representa o ângulo de incidência do feixe com relação à superfície da amostra, e β o ângulo do vetor de onda espalhado. O sistema coordenado \hat{a} , \hat{b} , \hat{c} é fixo na amostra, i.e. à célula magnética.

Consideramos aqui o caso em que os ângulos α e β são diferentes, e $\chi = 0$, para mostrar como comparar as intensidades integradas observadas nos experimentos de DMRX ressonante e as intensidades calculadas através Expressão 3.2.

Com amostras orientadas como na Fig. 3.6, feixe incidente linearmente polarizado perpendicular ao plano de espalhamento (polarização inicial σ e final π'), e os eixos de zona ($h, 0, l$), ou $(0, k, l)$, contidos no plano de espalhamento, a expressão para a intensidade integrada fica:

$$I \propto \frac{\text{sen}(\alpha)\text{sen}(\beta)}{\mu(\text{sen}(\beta) + \text{sen}(\alpha))\text{sen}(2\theta)} \left| \sum_n \hat{z}_n \cdot \hat{k}_f e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_n} \right|^2, \quad (3.3)$$

onde o fator angular $\text{sen}(\alpha)$ é acrescentado para considerar a fração de feixe incidente que

é interceptado pela amostra [99]. Se somente reflexões simétricas forem consideradas ($\alpha = \beta$), a correção da absorção é a mesma para qualquer reflexão, daí que o pré-fator em (3.3) se reduz à expressão: $I \propto \frac{\text{sen}(\alpha)}{2\mu\text{sen}(2\theta)}$. O coeficiente μ é proporcional ao número de fótons de fluorescência que escapam após a interação, daí que possa ser calculado a partir dos dados da curva de emissão de fluorescência (coletados para cada borda de absorção L estudada) [100]. Na borda de absorção, o coeficiente μ apresenta um grande salto de descontinuidade; a profundidade média do íon emissor do fóton fluorescente muda com a energia do feixe incidente, mudando a probabilidade do fóton fluorescente ser re-absorvido por outro íon do mesmo tipo. Esta auto-absorção provoca uma redução do espectro de energia medido e deve ser incluída na correção do sinal observado no regime ressonante. Neste trabalho, todos os dados coletados neste regime foram corrigidos por este fator usando a metodologia das Refs. [101, 102].

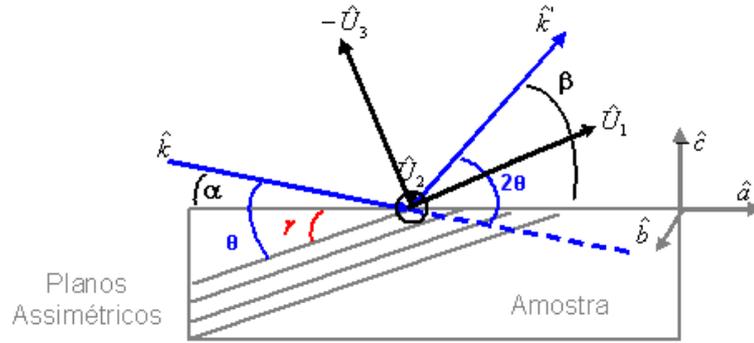


Figura 3.7: Espalhamento em condição assimétrica, quando $\alpha \neq \beta$ e $\chi = 0$ (normal à superfície da amostra contida no plano de espalhamento).

O procedimento usado para comparar as intensidades observadas normalizadas assume a orientação dos momentos ao longo de qualquer direção cristalográfica no espaço. Se considerarmos o caso do eixo de zona $[h,0,l]$ e a normal à superfície contidos no plano de espalhamento, a seção transversal dipolar $E1$ não é sensível então à orientação ao longo da direção \hat{b}^4 .

A Fig. 3.7 mostra mais claramente a relação entre os sistemas coordenados da amostra $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ e de laboratório \hat{U}_1, \hat{U}_2 e \hat{U}_3 . Deve ser feita uma transformação do sistema \hat{U} ao sistema da amostra para poder avaliar o produto $\hat{z}_n \cdot \hat{k}_f$ em (3.3).

Dessa forma, da Fig. 3.7, o ângulo de assimetria γ pode ser calculado como:

$$\cos\gamma = \frac{2la/c}{\sqrt{1 + (2al/c)^2}}, \quad (3.4)$$

onde a e c são os parâmetros da rede para um dado composto, l representa o índice de Miller da reflexão satélite. A relação entre os sistemas coordenados pode se extrair da própria Fig. 3.7 como sendo,

⁴No caso de ressonância dipolar $E1$, com a normal à superfície contida no plano de espalhamento, para a orientação da Fig. 3.6, as intensidades calculadas assumindo $\hat{z} \parallel \hat{b} \parallel \hat{U}_2$ são nulas ($\hat{z}_n \cdot \hat{k}' = 0$, Exp. 3.2 e 3.3).

$$\begin{aligned}
\hat{U}_1 &= \cos\gamma \cdot \hat{a} - \text{sen}\gamma \cdot \hat{c} \\
\hat{U}_2 &= \hat{b} \\
\hat{U}_3 &= \text{sen}\gamma \cdot \hat{a} + \cos\gamma \cdot \hat{c}
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Para obtermos as relações inversas em função do sistema \hat{U} , calculamos a matriz inversa dos coeficientes,

$$D = \begin{pmatrix} \cos\gamma & 0 & -\text{sen}\gamma \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen}\gamma & 0 & \cos\gamma \end{pmatrix} \Rightarrow D^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\gamma & 0 & \text{sen}\gamma \\ 0 & 1 & 0 \\ -\text{sen}\gamma & 0 & \cos\gamma \end{pmatrix} \tag{3.6}$$

Isto implica que,

$$\begin{aligned}
\hat{a} &= \cos\gamma \cdot \hat{U}_1 + \text{sen}\gamma \cdot \hat{U}_3 \\
\hat{b} &= \hat{U}_2 \\
\hat{c} &= -\text{sen}\gamma \cdot \hat{U}_1 + \cos\gamma \cdot \hat{U}_3
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Esta última relação permite calcular o produto $(\hat{z}_n \cdot \hat{k}')$ com a ajuda das relações (2.16) do Cap. 2. Finalmente,

$$\begin{aligned}
\hat{z}_n || \hat{a} \Rightarrow (\hat{z}_n \cdot \hat{k}') &= (\cos\theta \cdot \hat{U}_1 - \text{sen}\theta \cdot \hat{U}_3) \cdot (\cos\gamma \cdot \hat{U}_1 + \text{sen}\gamma \cdot \hat{U}_3) \\
\hat{z}_n || \hat{c} \Rightarrow (\hat{z}_n \cdot \hat{k}') &= (\cos\theta \cdot \hat{U}_1 - \text{sen}\theta \cdot \hat{U}_3) \cdot (-\text{sen}\gamma \cdot \hat{U}_1 + \cos\gamma \cdot \hat{U}_3)
\end{aligned} \tag{3.8}$$

3.4.4 Análise de polarização.

Em medidas de difração magnética (ressonante e não ressonante) é importante ser capaz de determinar o estado de polarização do feixe difratado pelo composto magnético. A determinação separada da magnetização orbital e de *spin*, por exemplo, depende da capacidade de se fazer a análise de polarização do feixe magnético difratado no regime não ressonante. A geometria para análise de polarização na linha XRD2 do LNLS é mostrada na Fig. 3.8 [103] para o caso em que é usado um cristal analisador de Grafite e um detector cintilador no braço 2θ do difratômetro HUBER. Para este tipo de medidas, tanto o cristal analisador quanto o detector são colocados em um polarímetro, que permite o movimento do detector em um plano perpendicular ao plano de espalhamento, e em torno do feixe espalhado, um ângulo η (Fig. 3.8) e a rotação do plano de espalhamento do cristal analisador em 90° em torno da direção do feixe

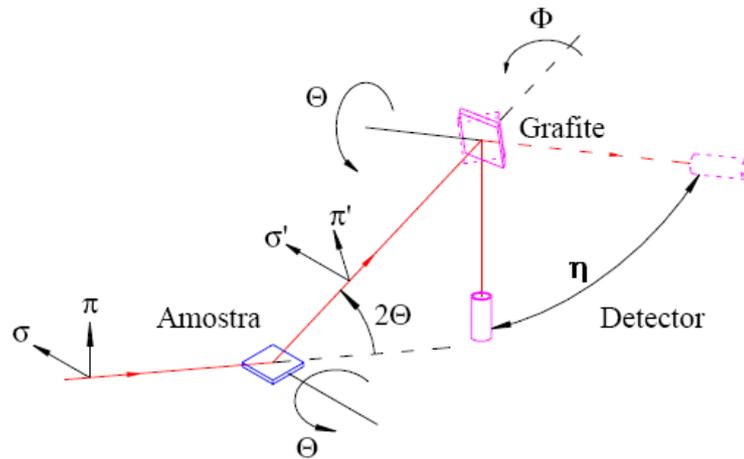


Figura 3.8: Esquema experimental para análise de polarização do feixe difratado. O plano de difração do cristal analisador pode girar de 90° (ângulo η) em torno da direção do feixe proveniente da amostra.

proveniente da amostra. Após a difração do feixe pelo sólido, o sinal dos estados de polarização σ' e π' (perpendiculares entre si) pode ser coletado posicionando o detector dentro do plano de espalhamento (posição inferior na Fig. 3.8) ou perpendicular a este (posição superior), respectivamente. O espalhamento magnético provoca uma rotação do plano de polarização incidente do vetor campo elétrico (Apêndice B) para oscilar em um plano de espalhamento perpendicular, diferentemente da densidade de carga, que não muda a polarização da onda incidente. Assim, o sinal devido a um pico magnético pode ser detectado na posição $\eta = 0^\circ$ (detector na posição superior) do polarímetro enquanto nenhum sinal magnético deve ser registrado com $\eta = 90^\circ$ (posição inferior), situação que mostraremos para os resultados do Tb_2RhIn_8 no Cap. 4.

Propriedades magnéticas dos compostos TbRhIn_5 e Tb_2RhIn_8

Neste capítulo apresentaremos os resultados das medidas de susceptibilidade magnética, calor específico, resistividade, bem como do estudo das estruturas magnéticas dos compostos intermetálicos TbRhIn_5 e Tb_2RhIn_8 . Pretendemos avaliar as possíveis diferenças, em função da dimensionalidade, do magnetismo microscópico destes dois compostos, que se diferenciam quanto ao número de camadas RIn_3 ao longo do eixo c . Isto poderia, em princípio, influenciar o vetor de propagação magnético, a orientação dos momentos magnéticos, e T_N . Começamos este capítulo com a discussão das propriedades termodinâmicas destes dois compostos e do TbIrIn_5 . Apresentamos também os resultados de medidas de susceptibilidade magnética e calor específico em cristais de TbIn_3 , preparados pelo método descrito no capítulo 1, os quais foram usados para fins de comparação com as mudanças da dimensionalidade nos sistemas tetragonais. Utilizando a notação de algumas das bibliografias revisadas para a família $R_mM\text{In}_{3m+2}$ (vide, por exemplo, Ref. [11]), chamamos estes compostos de Tb1-1-5 e Tb2-1-8.

4.1 Resultados da Susceptibilidade, Calor Específico e Resistividade

A dependência da susceptibilidade magnética em função da temperatura é mostrada na Fig. 4.1 para os compostos TbRhIn_5 (a), TbIrIn_5 (b) e Tb_2RhIn_8 (c). Em todos os casos são apresentados, no diagrama superior, as curvas de susceptibilidade para um campo aplicado de $H = 1$ kOe paralelo $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicular χ_{\perp} (símbolos abertos) ao eixo c .

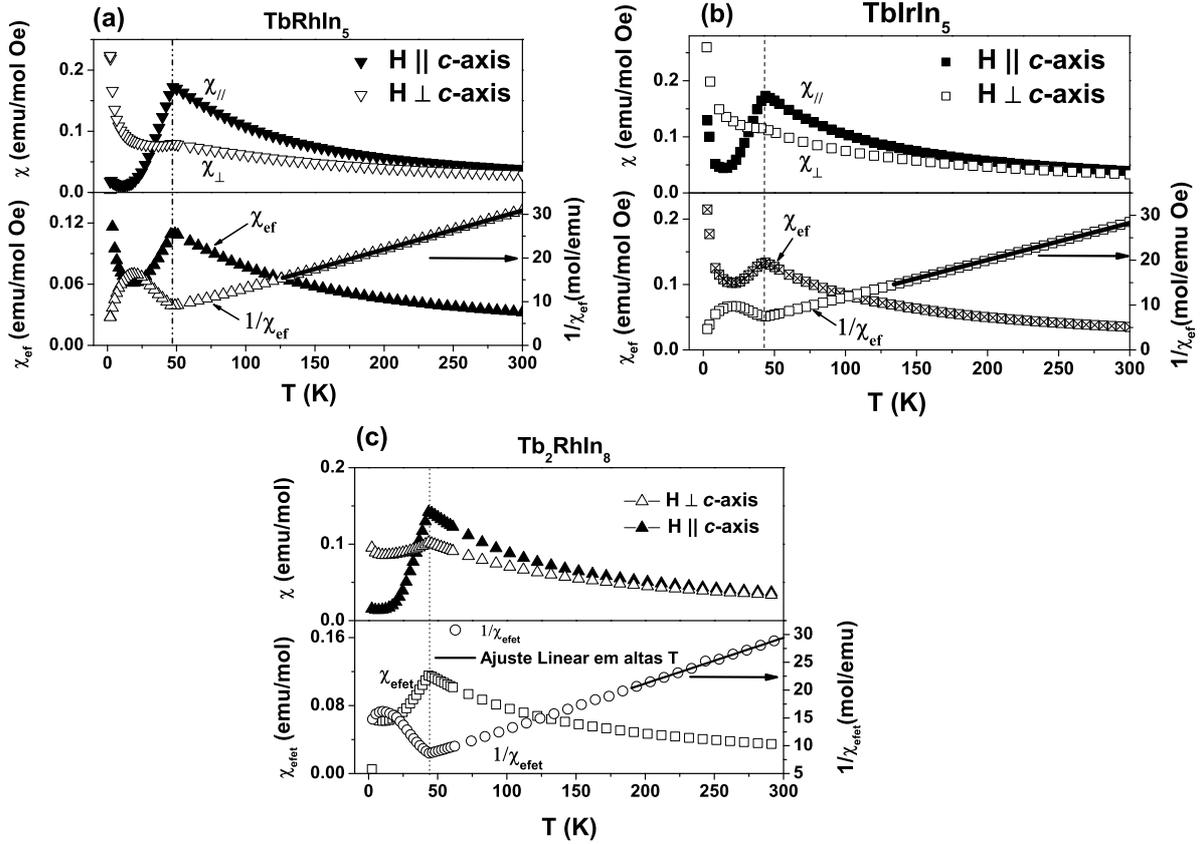


Figura 4.1: (a) Susceptibilidade magnética em função da temperatura T para os compostos $TbRhIn_5$ (a), $TbIrIn_5$ (b) e Tb_2RhIn_8 (c). Diagramas superiores: campo magnético aplicado de $H = 1$ kOe paralelo ($\chi_{||}$) (símbolos fechados) e perpendicular (χ_{\perp}) (símbolos abertos) ao eixo c ; diagramas inferiores: curvas χ_{ef} e $1/\chi_{ef}$ para a determinação de μ_{ef} (linha reta acima de 100 K superpondo os dados de $1/\chi_{ef}$) e θ_p (extrapolação não mostrada). Os valores dos parâmetros extraídos das curvas inferiores podem ser encontrados na Tabela 4.1.

No diagrama inferior são mostradas as curvas da susceptibilidade policristalina média χ_{ef} e a sua inversa, calculados a partir do promédio policristalino $\chi_{ef} = (\chi_{||} + 2\chi_{\perp})/3$. Para obtermos os valores do momento magnético efetivo μ_{ef} do íon Tb^{3+} e da temperatura de Curie-Weiss θ_p , foram feitos ajustes lineares para as curvas de $1/\chi_{ef}$ para $T > 100$ K. O μ_{ef} é calculado a partir da constante de Curie obtida pelo ajuste linear à expressão para a lei de Curie nos sólidos ([17, p. 656]):

$$\chi_{\text{exper}} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 \mu_{ef}^2}{k_B T}, \quad (4.1)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr (dado pela relação, no sistema CGS, $\mu_B = e\hbar/(2mc)$), $N/V = N_A$ é o número de Avogadro, k_B é a Constante de Boltzmann e T a temperatura do

sistema. Como se pode observar na expressão 4.1, o termo $C = N\mu_B^2\mu_{ef}^2/(3Vk_B)$ representa a inclinação da reta $\chi = C\frac{1}{T}$, daí que, com um ajuste linear da curva $1/\chi_{poly}$ (linhas contínuas na Fig. 4.1, escala da direita nos diagramas inferiores) à parte de altas temperaturas ($T > 100$ K) se extrai a inclinação C , podendo o μ_{ef} ser calculado posteriormente; o parâmetro θ_p é obtido como extrapolação, à $T = 0$, do ajuste linear para o cálculo de μ_{ef} . Da Fig. 4.1 podemos perceber que a susceptibilidade magnética é maior quando o campo magnético é aplicado ao longo do eixo c em todos os casos, o que está de acordo com estudos anteriores para outros membros tetragonais da família R_mMIn_{3m+2} [1, 30, 35].

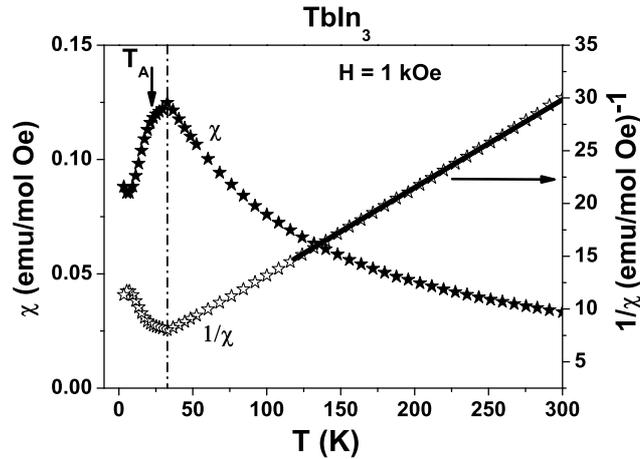


Figura 4.2: Susceptibilidade magnética para o composto $TbIn_3$ com campo aplicado de $H = 1$ kOe ao longo de uma das direções equivalentes $[0\ 0\ 1]$.

Na Fig. 4.2 apresentamos os dados de susceptibilidade magnética χ para o composto cúbico $TbIn_3$ [45]. Além da transição AFM bem definida em $T_N \sim 32$ K (curva de símbolos fechados), uma transição adicional próximo de $T \sim 25$ K pode ser vista nesta figura (marcada como T_A). Estes resultados são consistentes com os reportados nas Refs. [42, 43] para este composto. A transição em ~ 25 K foi estudada por difração de nêutrons com aplicação de campo magnético[43]. Entre $25 < T < 32$ K a estrutura magnética apresenta um único vetor de propagação AFM $\mathbf{q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, porém abaixo de 25 K a estrutura magnética é multi- \mathbf{q} , com três vetores de propagação $\mathbf{q}_1 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $\mathbf{q}_2 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $\mathbf{q}_3 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. A anomalia vista na curva obtida nos nossos experimentos, para $25 < T < 32$ K, está associada com esta mudança de ordenamento AFM. Os valores de μ_{ef} e θ_p podem ser encontrados na Tabela 4.1.

O comportamento anisotrópico dos compostos tetragonais de Tb da Fig. 4.1 se manifesta na relação $\chi_{//}/\chi_{\perp}$, calculada em $T = T_N$, para todos os compostos: ~ 2.08 para o $TbRhIn_5$, ~ 1.5 para o $TbIrIn_5$ e ~ 1.4 para Tb_2RhIn_8 , e é fundamentalmente determinada por efeitos do CEF tetragonal, sendo da mesma ordem dos outros membros da família [1, 30, 35]. Em baixas temperaturas, pode se observar um novo aumento dos valores de χ (Fig. 4.1) próximo de $T = 2$ K; este aumento é mais acentuado para os compostos Tb1-1-5, e pode estar associado com

Tabela 4.1: Parâmetros experimentais para os compostos $TbRhIn_5$, Tb_2RhIn_8 e $TbIrIn_5$.

	a (Å)	c (Å)	T_N (K)	μ_{ef} (μ_B)	θ_p (K)
$TbRhIn_5$	4.595(4)	7.418(4)	45.5	9.4(1)	≈ -47.5
Tb_2RhIn_8	4.593(4)	12.006(4)	42.7	9.9(1)	≈ -60.4
$TbIrIn_5$	4.6026(4)	7.3849(4)	41.4	9.8(1)	≈ -43.6
$TbIn_3$	4.588(4)	-	32.3	9.78(2)	≈ -58.3

uma reorientação dos momentos magnéticos dentro da fase ordenada AFM (como acontece no composto cúbico $TbIn_3$ para maiores temperaturas). Para confirmarmos a origem desta anomalia são necessárias medidas adicionais abaixo de 2 K.

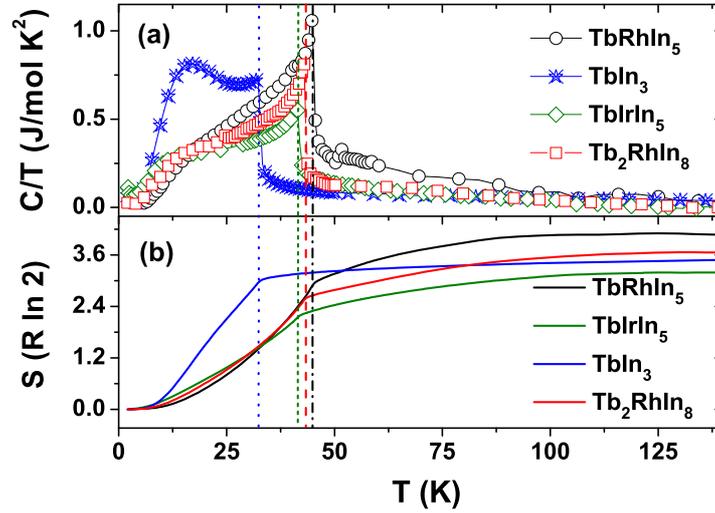


Figura 4.3: (a) Calor específico em função da temperatura para os compostos $TbRhIn_5$, $TbIrIn_5$, Tb_2RhIn_8 e $TbIn_3$. Usamos cores e símbolos diferentes para distinguir os dados de cada composto. (b) Entropia magnética após extração da contribuição da rede cristalina (fónons) ao calor específico total (com compostos não magnéticos de Ytrio (Y)); as curvas representam a integral dos dados em (a).

Na Tabela 4.1 mostramos os valores dos parâmetros da rede a ($= b$ para sistema cristalino tetragonal) e c , T_N , μ_{ef} e θ_p . O composto $TbRhIn_5$ apresenta o maior valor de T_N e os parâmetros de frustração magnética $f = \frac{\theta}{T_N}$ para os compostos $Tb1-1-5$ são os menores dentre todos os compostos tetragonais $RRhIn_5$ (com $f = 1.04$ e 1.05 para o $TbRhIn_5$ e o $TbIrIn_5$, respectivamente). Todos os valores do parâmetro μ_{ef} são consistentes com o valor teórico reportado em [17, p. 657] de $9.5 \mu_B$ para o Tb^{3+} .

A Fig. 4.3(a) apresenta os dados de calor específico divididos pela temperatura (C/T) para $TbRhIn_5$, $TbIrIn_5$, Tb_2RhIn_8 e $TbIn_3$, bem como a entropia magnética para cada composto entre $0 < T < 150$ K (Fig. 4.3(b)). Para calcularmos a entropia magnética, em (b), a contribuição dos fónons foi estimada a partir dos dados de $YRhIn_5$, $YIrIn_5$, Y_2RhIn_8 e YIn_3 (não

magnéticos) para o TbRhIn_5 , TbIrIn_5 , Tb_2RhIn_8 e TbIn_3 , respectivamente. Em todos os casos, pode-se observar uma clara anomalia associada ao estabelecimento da ordem magnética AFM (T_N). As temperaturas onde o máximo de calor específico tem lugar são consistentes com o máximo nas curvas de susceptibilidade magnética (veja Fig. 4.1). A entropia magnética, recuperada em altas temperaturas, fica próxima do valor teórico esperado para $J = 6$ (isto é, $R\ln(2J + 1)$ para o TbRhIn_5 e o TbIn_3 , e $2R\ln(2J + 1)$ para o Tb_2RhIn_8).

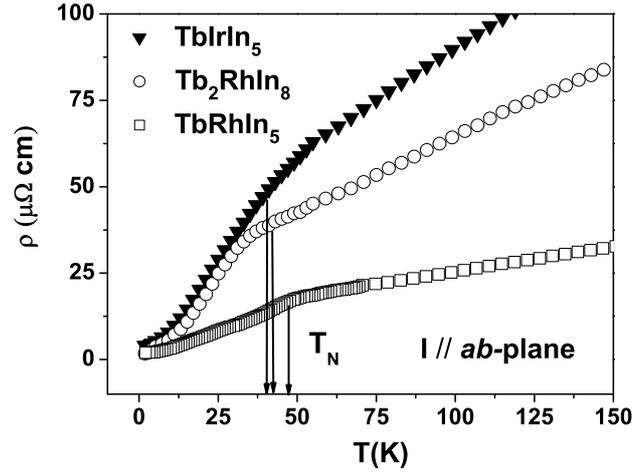


Figura 4.4: Dependência com a temperatura da resistividade elétrica para uma corrente aplicada no plano ab de cada amostra.

A dependência com a temperatura da resistividade elétrica, $\rho(T)$, do TbRhIn_5 , TbIrIn_5 e Tb_2RhIn_8 , sem campo aplicado, é mostrada na Fig. 4.4. Estes experimentos foram realizados utilizando-se o método de quatro pontas (Cap. 3). O valor da resistividade à temperatura ambiente é da ordem de $\sim 50, \sim 195, \sim 140 \mu\Omega \text{ cm}$ para o TbRhIn_5 , TbIrIn_5 e Tb_2RhIn_8 , respectivamente, com resistividade residual $\frac{\rho(300\text{K})}{\rho(2\text{K})}$ de $\sim 34, 48$ e 25 , em dois cristais medidos em cada caso, consistente com valores de $\frac{\rho(300\text{K})}{\rho(2\text{K})}$ reportados na literatura para compostos intermetálicos. A resistividade tem um comportamento linear desde $T = 300 \text{ K}$ até próximo de T_N , de acordo com o esperado para um metal (mecanismo dominante: espalhamento elétron-fônon). Na vizinhança de T_N tem lugar uma queda na inclinação da curva devido à diminuição do espalhamento magnético dos elétrons de condução pelos momentos magnéticos ordenados dos íons de terra rara.

Para analisarmos a evolução das propriedades magnéticas ao longo da série de compostos $R_mM\text{In}_{3m+2}$ ($m = 1, 2; n = 1$), incluindo os novos compostos de Tb, comparamos as temperaturas de Néel, T_N , e de Curie-Weiss, θ_{CW} , (Figs. 4.5) para os compostos $R\text{MIn}_5$ ($M = \text{Rh, Ir}$) [(a) - (d)] e $R_2M\text{In}_8$ [(e) - (h)]. As Figs. 4.5 (a) e (e) representam a comparação com a função de *de Gennes*, segundo a qual: $T_N \propto (g_J - 1)^2 J(J + 1)$ (Eq. 1.2) para o estado fundamental de multipletto J de cada terra rara; (b) e (f) mostram T_N e θ_{CW} comparadas com o fator de *spin*, $S(S+1)$; (c) e (g) de acordo com o momento magnético efetivo experimental,

μ_{efet} . Nesta comparação, T_N é normalizada pelo valor de T_N do composto com $R = Gd$ (onde $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ é máxima). Finalmente, (d) e (h) apresentam a relação c/a em função do íon R , as linhas tracejadas permitem observar melhor o comportamento ao longo das duas séries.

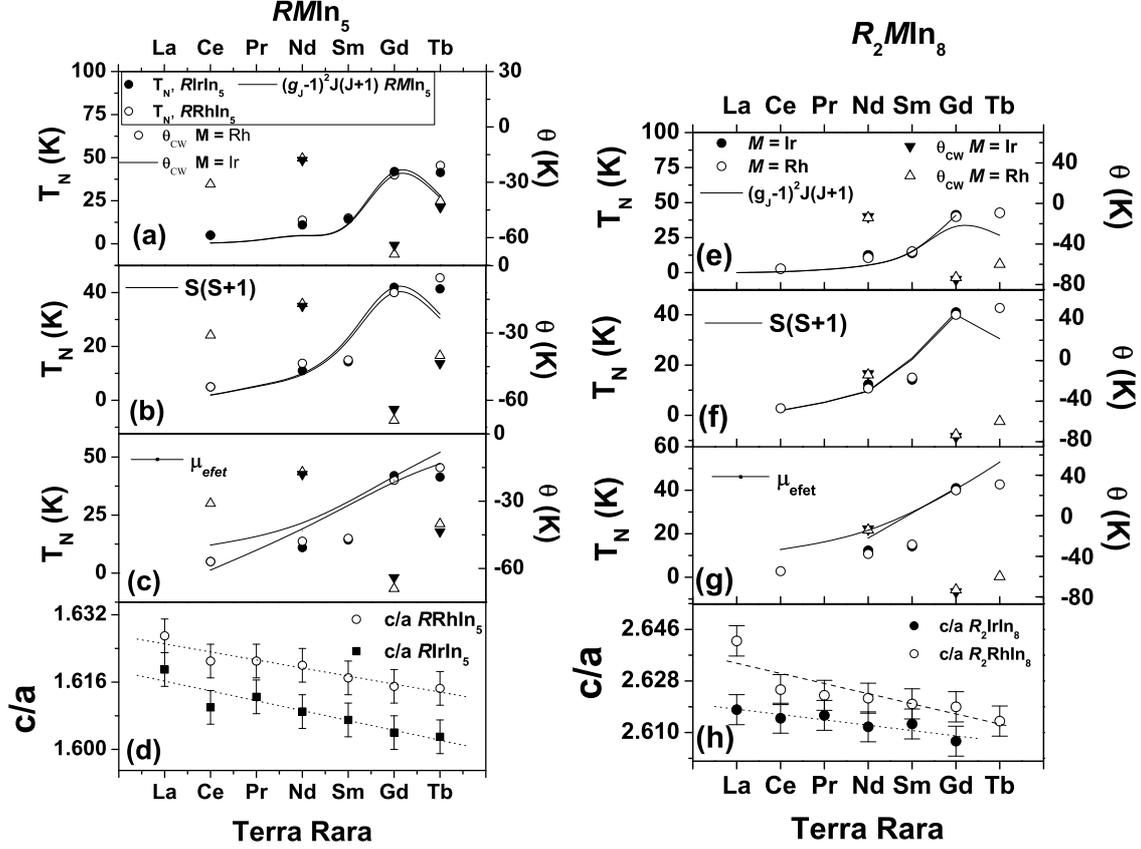


Figura 4.5: Comparação da evolução das propriedades magnéticas considerando diferentes mecanismos de interação nos compostos $RMIn_5$ ($M = Rh, Ir$) [(a) - (d)] e R_2MIn_8 [(e) - (h)]. (a) & (e) Evolução de T_N e θ_{CW} seguindo a função de *de Gennes*; (b) & (f) seguindo o fator de *spin*, $S(S+1)$; (c) & (g) de acordo com o momento magnético efetivo experimental, μ_{efet} . (d) & (h) mostram o decréscimo linear da relação c/a ao longo de ambas as séries.

Os compostos com $R = Tb$ ($TbRhIn_5$, $TbIrIn_5$ e Tb_2RhIn_8) não acompanham o comportamento da função de *de Gennes* (observado também com $R = Ce, Nd$ [30]). O $TbRhIn_5$ apresenta o maior valor de T_N dentro da família $RRhIn_5$ [46], enquanto que para $TbIrIn_5$ e Tb_2RhIn_8 T_N é aproximadamente igual dos compostos com $R = Gd$ ¹ [Figs. 4.5 (a) e (e)]. A análise da evolução do magnetismo dentro desta família poderia ser feita também considerando o fator de *spin*, $S(S+1)$, como fator de acoplamento ao invés do fator de *de Gennes* $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$, mas o comportamento é aproximadamente igual [Figs. 4.5 (b) e (f)]. Se considerarmos que tanto o fator de *de Gennes* como de *Spin* não consideram a contribuição

¹Até o presente estudo dos compostos com Tb, os Gd (1-1-5 e 2-1-8) apresentavam os maiores valores de T_N [30]

do momento orbital L ao momento magnético total J (valor máximo no íon Gd^{3+}) esse resultado não surpreende, pelo que podemos simplesmente escolher um deles para nossa análise (no nosso caso, o fator de *de Gennes*). A relevância de ambos fatores no acoplamento de troca em compostos supercondutores dopados com íons de terra rara já foi discutida na década dos 60 do século passado [104, 105] para estudar a diminuição da temperatura crítica T_C (quebra dos pares de Cooper) em função da concentração de dopantes, demonstrando que o comportamento de T_C é regido pela função de *de Gennes*. Adicionalmente, a análise comparando com o momento magnético efetivo mostra apreciáveis diferenças entre os valores experimentais normalizados de μ_{efet} (curvas contínuas nas Figs. 4.5 (c) e (g)) e os valores de T_N (símbolos) devido a que esta interação descreve o magnetismo das terras raras quando se consideram como íons isolados, não em um entorno cristalino. A diminuição dos valores da razão c/a em (d) e (h) está relacionada com o decréscimo do raio atômico ao longo da série (de esquerda à direita dentro dos Lantanídeos) combinado com a compressibilidade anisotrópica destes materiais [106]. Além do mais, os novos compostos com $R = Tb$ apresentam anisotropia magnetocristalina (relação $\chi_{//}/\chi_{\perp}$, Fig. 4.1) da mesma ordem dos compostos com $R = Ce$ (aproximadamente entre 1.4 - 2.1). Isto descarta a tese de que a diminuição da anisotropia nos compostos com $R = Sm$ [30] esteja associada à diminuição da relação c/a , que poderia diminuir o caráter tetragonal do campo cristalino e/ou os efeitos de anisotropia magnética no caso do íon de Sm.

4.2 Determinação da estrutura magnética: TbRhIn₅

Após descrever os procedimentos experimentais para a técnica de DRMX na linha XRD2 do LNLS (Cap. 3), apresentamos neste ponto os resultados da determinação da estrutura magnética no TbRhIn₅.

Para as medidas de DMRX usamos um cristal com dimensões de $\sim 4 \times 3 \times 1$ mm³, orientado para o estudo de reflexões na zona $[h\ 0\ l]$ (Fig. 3.6). Inicialmente, a energia do feixe incidente foi sintonizada na borda de absorção L_2 do íon Tb^{3+} . Acima de $T_N \sim 46$ K, somente foram observados picos de Bragg de carga (não magnéticos) consistentes com uma estrutura tetragonal do tipo HoCoGa₅ (Grupo Espacial $P4/mmm$). Abaixo de T_N , varreduras ao longo da direção $[h\ 0\ l]$ revelaram picos superestruturais do tipo $(\frac{2n+1}{2}, 0, \frac{2m+1}{2})^2$ (com n e m números inteiros). A largura à meia altura (FWHM) destes picos magnéticos, através de varreduras em $\Delta\mathbf{Q}$ (varreduras transversais ao vetor \mathbf{Q}), é de $\sim 0.04^\circ$. Na fase AFM foram observados também picos magnéticos do tipo $(0, \frac{2n+1}{2}, \frac{2m+1}{2})$, indicando um *twinning* da estrutura magnética. As intensidades das reflexões $(\frac{2n+1}{2}, 0, \frac{2m+1}{2})$ e $(0, \frac{2n+1}{2}, \frac{2m+1}{2})$ foram aproximadamente as mesmas, que sugere uma população de domínios magnéticos, simetricamente relacionados, aproximadamente igual. Isto significa que a célula magnética está duplicada ao longo das direções cristalográficas a e c quando comparada com a célula química. Para verificarmos que os dois tipos

²Usaremos também, para os vetores recíprocos dos picos superestruturais magnéticos, a notação $\mathbf{G} \pm V_p$, onde V_p representa o vetor de propagação AFM (que será representado sempre por uma letra grega diferente para cada composto estudado, e $\mathbf{G} = (h, k, l)$ (com h, k e l inteiros).

de reflexões correspondem certamente ao *twinning* da estrutura magnética, e que não são o resultado de uma estrutura magnética multi- k , i.e. vários vetores de propagação AFM, fizeram-se varreduras no espaço recíproco em torno de reflexões do tipo $(\frac{2n+1}{2}, \frac{2p+1}{2}, \frac{2m+1}{2})$ (p também inteiro)³. Não foram encontrados picos deste tipo para diferentes combinações dos inteiros m , n e p , conseqüentemente, a presença das reflexões da forma $(\frac{2n+1}{2}, 0, \frac{2m+1}{2})$ e $(0, \frac{2n+1}{2}, \frac{2m+1}{2})$ é, de fato, devido à duplicação da célula unitária nas direções a e c , com domínios AFM girados 90° entre si.

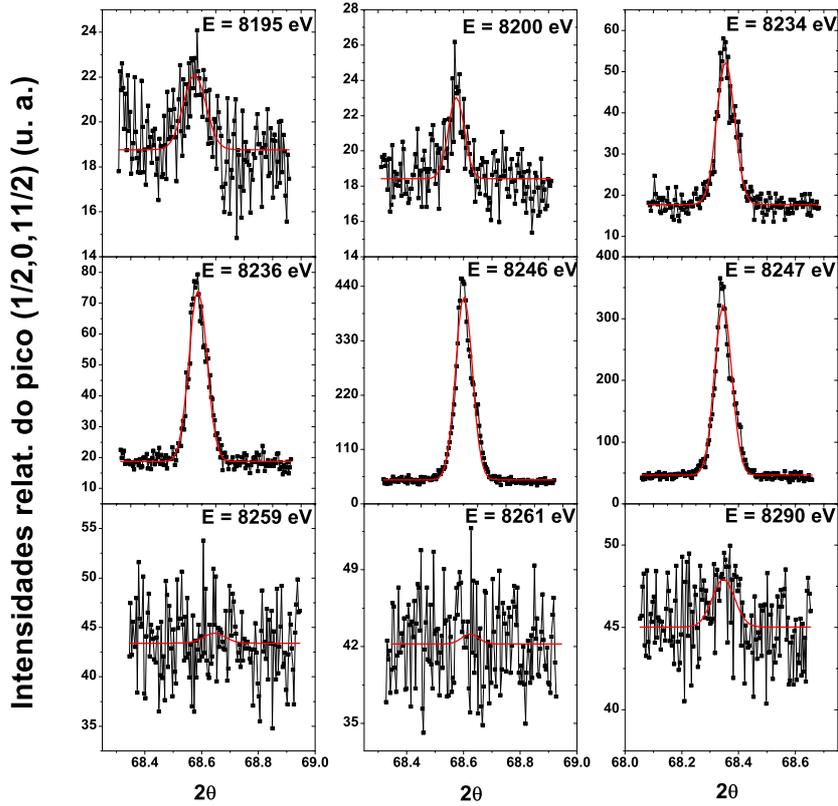


Figura 4.6: Evolução da intensidade do pico magnético $(1/2, 0, 11/2)$ com a variação da energia do fóton incidente em 60 eV abaixo e acima da borda de absorção L_2 . Mostramos somente 09 valores de energia usados. As curvas contínuas vermelhas representam ajustes numéricos gaussianos da reflexão em cada energia.

Para testar o caráter magnético das reflexões observadas, verificamos a existência de aumentos ressonantes próximos das bordas de absorção L_2 e L_3 do Tb^{3+} – a intensidade do aumento ressonante é favorecido pelo alto valor do momento magnético do Tb^{3+} , com $\mu = 9.4$

³A configuração usada na linha XRD2 nestas experiências, com a direção $[0\ 0\ l]$ do cristal dentro do plano de espalhamento, não permite pesquisar reflexões nas direções $[h\ 0\ 0]$ ou $[0\ k\ 0]$. Para isto, poderiam ser colocadas duas amostras em um mesmo porta amostra, uma com a direção $[0\ 0\ l]$ contida no plano de espalhamento e outra, perpendicular à primeira, com as direções $[h\ 0\ 0]$ ou $[0\ k\ 0]$ no plano de espalhamento. Movimentando o porta amostra transversal à direção de incidência do feixe poderiam ser investigadas possíveis reflexões magnéticas nessas direções, porém, é muito difícil conseguir uma ‘boa’ superfície nas direções perpendiculares à $[0\ 0\ l]$, i.e. com área maior que o feixe incidente.

μ_B . Isto é feito medindo-se a intensidade integrada do pico magnético para diferentes energias do feixe incidente ~ 60 eV abaixo e acima da borda.

Na Fig. 4.6 escolhemos e mostramos 09 varreduras em torno do pico magnético $(1/2,0,11/2)$ em função da energia incidente. As três figuras superiores mostram o sinal abaixo da borda, as três centrais em torno do máximo de aumento ressonante, e a três figuras inferiores mostram a intensidade acima da borda. As curvas contínuas vermelhas representam ajustes numéricos gaussianos da reflexão em cada energia. Conjuntamente com o resto da análise dos dados (não mostrada), a evolução geral das intensidades integradas pode ser vista nas Figs. 4.7 abaixo, onde resumimos os resultados em torno das duas bordas $L_2 = 8252$ eV (a) e $L_3 = 7514$ eV (b) do Tb, respectivamente. Os dados foram corrigidos por absorção (o coeficiente $\mu(E)$ é mostrado na figura com a curva de traço contínuo e escala à direita em ambos os gráficos). Para obtermos o coeficiente $\mu(E)$ utilizamos a curva de fluorescência segundo o método da Ref. [100]. Os pontos de inflexão das curvas de absorção (representados com linhas tracejadas verticais) foram usados como referência para identificar as bordas de absorção do material. Em ambos os casos, o máximo do aumento ressonante é observado ~ 2 eV acima das bordas, que representa a assinatura de uma ressonância dipolar $E1$ envolvendo transições eletrônicas $2p_{1/2} \leftrightarrow 5d$ e $2p_{3/2} \leftrightarrow 5d$.

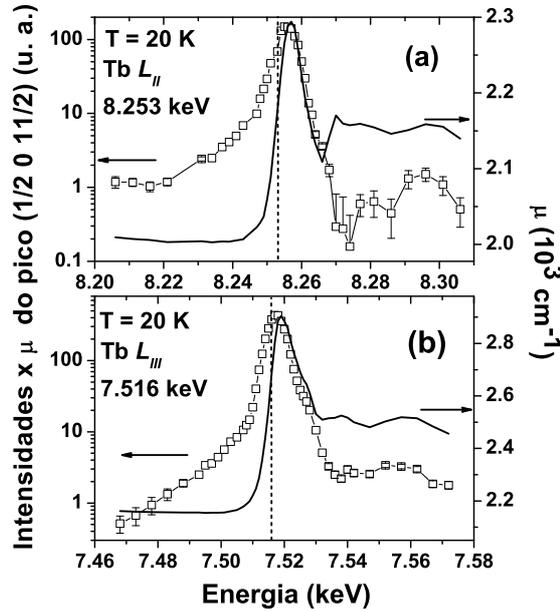


Figura 4.7: Intensidade integrada do pico $(\frac{1}{2},0,\frac{11}{2})$ em função da energia incidente em torno das bordas L_2 (a) e L_3 (b) do Tb. Os quadrados abertos representam ajustes numéricos gaussianos (Fig. 4.6) em cada energia sintonizada. Os dados foram corrigidos por efeitos de absorção (veja Cap. 3); a curva contínua, com escala à direita, representa o coeficiente de absorção $\mu(E)$ obtido a partir da curva de fluorescência do material. Dos pontos de inflexão da curva $\mu(E)$ foram definidas as bordas de absorção do material. [46]

Um detalhe importante nestas medidas é que os aumentos ressonantes encontrados são

dentre duas e três ordens de grandeza maior que a contribuição não-ressonante. Este aumento ressonante depende fortemente do grau de polarização da banda de condução $5d$ das terras raras. Para se obter a chamada largura da ressonância realizou-se um ajuste numérico destas curvas de variação de energia usando uma função lorentziana quadrada, o que resultou em uma largura dentre 6.2 eV and 6.4 eV para L_2 e L_3 , respectivamente, considerando a resolução em energia de nossos experimentos.

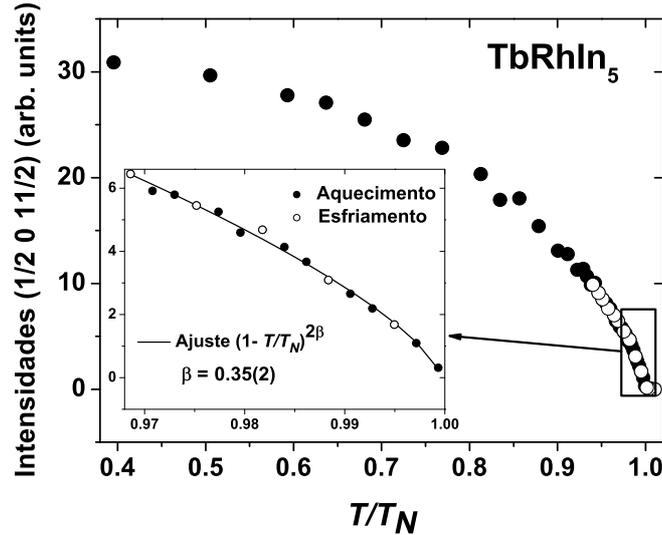


Figura 4.8: Intensidades integradas do pico satélite $(\frac{1}{2}, 0, \frac{11}{2})$ em função da temperatura no $TbRhIn_5$. No detalhe, mostramos uma ampliação da região crítica da transição próxima da temperatura de Néel. Usando um ajuste numérico com uma lei de potência da forma $\sim (1 - T/T_N)^{2\beta}$ (linha contínua na figura interior), dentro de um intervalo de temperaturas de aproximadamente 3% abaixo de T_N , obtemos $T_N = 45.56(2)$ K e o parâmetro crítico $\beta = 0.35(2)$.

Acima das bordas de absorção foram observadas oscilações da intensidade integrada do pico $(\frac{1}{2}, 0, \frac{11}{2})$ que podem ser associadas a um fenômeno conhecido como Estrutura Fina da Difração Anômala (*Diffraction Anomalous Fine Structure*, DAFS). Tal fenômeno são oscilações dos fatores de espalhamento anômalos em consequência da interferência das funções de onda dos fóto-elétrons com os átomos da vizinhança, que traz como consequência uma estrutura fina de oscilações em espectros de energia como o mostrado na Fig. 4.7.

Por outro lado, foi detalhadamente estudado o comportamento da intensidade integrada do pico satélite $(\frac{1}{2}, 0, \frac{11}{2})$ em função da temperatura do sistema. Na Fig. 4.8 apresentamos os dados de varreduras longitudinais ao longo desta reflexão em função da temperatura reduzida T/T_N . Quando a temperatura é aumentada a partir de 20 K a intensidade integrada do pico $(\frac{1}{2}, 0, \frac{11}{2})$ gradualmente decresce até desaparecer acima de T_N . Os dados foram obtidos em dois regimes: no aquecimento do sistema (círculos fechados na Fig. 4.8) e no esfriamento do mesmo (círculos abertos).

Do ajuste numérico utilizando-se uma lei de potência (característico de transições de fases de segunda ordem) da forma $\sim (1 - T/T_N)^{2\beta}$, simbolizado pela linha contínua no destaque da região de transição, (*inset* da Fig. 4.8) dentro de um intervalo de temperaturas de aproximadamente 3% abaixo de T_N , no regime de aquecimento, foi extraída $T_N = 45.56(2)$ K e o expoente crítico de ordenamento $\beta = 0.35(2)$ para uma das duas sub-redes de *spins* de Tb. Este valor do parâmetro β é compatível com a classe de universalidade de um sistema tridimensional de Heisenberg. Não foi observada histerese entre os regimes de aquecimento e esfriamento.

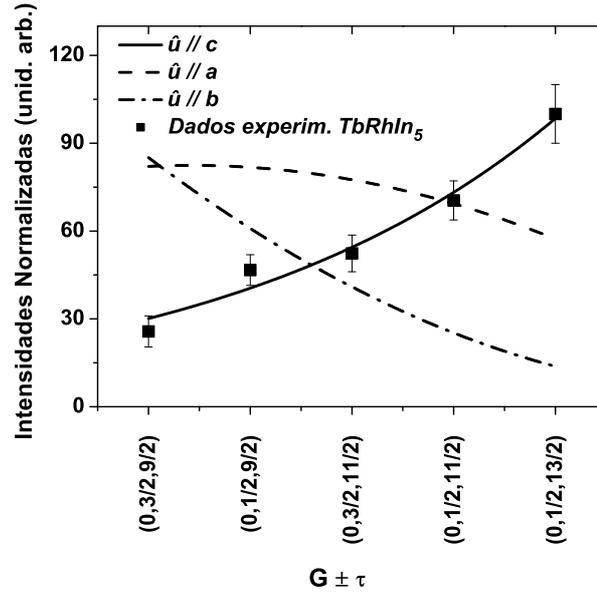


Figura 4.9: Intensidades integradas de cinco reflexões observadas para o $TbRhIn_5$ (■) conjuntamente com os resultados das intensidades calculadas assumindo momentos magnéticos paralelos ao eixo c (linha contínua), ao eixo a (linha tracejada) e ao eixo b (linha pontilhada).[46]

Dessa forma, tanto o comportamento das intensidades integradas em função da energia do feixe incidente quanto em função da temperatura confirmam claramente a natureza magnética dos picos observados nestes experimentos.

A estrutura magnética do $TbRhIn_5$ é, então, determinada a partir do vetor de modulação AFM $\tau = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e da direção dos momentos magnéticos no sítio do íon magnético de terra rara. Para determinarmos a direção dos momentos, no regime ressonante, comparamos as intensidades integradas de um grupo de reflexões magnéticas observadas com intensidades calculadas usando a expressão 3.3 (Cap. 3) a partir das considerações geométricas das expressões 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 para o cálculo do produto interno $\hat{z}_n \cdot \hat{k}'$ (Cap. 3) [46]. Na Fig. 4.9 mostramos as intensidades integradas normalizadas de cinco reflexões magnéticas obtidas a uma temperatura de $T = 20$ K (símbolos quadrados com as barras de erro - desvio *standard*). Note-se que, nesta geometria vertical de espalhamento, a polarização incidente é σ e, portanto, as reflexões magnéticas ressonantes dipolares somente contribuem à componente $\sigma - \pi'$ na

matriz 2.17 (Cap. 2). Assim sendo, se reflexões magnéticas com o vetor do espaço recíproco $\mathbf{G} \pm \tau$ perpendicular à direção \hat{b} forem consideradas – reflexões do tipo $(\frac{2n+1}{2}, 0, \frac{2m+1}{2})$, com motor χ do goniômetro diferente de zero – a seção transversal ressonante (2.8), para uma ressonância dipolar $E1$ (com o fator geométrico $\hat{z}_n \cdot \hat{k}' = 0$) não é sensível à componente do momento magnético ao longo da direção \hat{b} (Cap. 2). Dai termos estudado reflexões magnéticas cujo vetor $\mathbf{G} \pm \tau$ não fosse perpendicular à direção \hat{b} . Este foi o caso de reflexões provenientes de domínios dentro do volume do espaço recíproco acessível pela geometria experimental, com orientação perpendicular (reflexões do tipo $(0, \frac{2n+1}{2}, \frac{2m+1}{2})$). Estes picos satélites foram medidos na energia correspondente ao máximo do sinal magnético ressonante na borda L_2 , ($E = 8253$ eV), e os dados de varreduras ao longo do vetor do espaço recíproco $\mathbf{G} \pm \tau$ foram numericamente integrados usando funções gaussianas de ajuste (símbolos quadrados na Fig. 4.9). Consideraram-se três possíveis orientações do momento magnético: ao longo do eixo c (linha contínua na Fig. 4.9), do eixo a (linha tracejada) e do eixo b (linha pontilhada). Claramente, o modelo que melhor reproduz os resultados experimentais é aquele que considera a orientação dos momentos \hat{u}/\hat{c} (linha contínua em Fig. 4.9). Levando em conta os erros experimentais na medida das intensidades integradas, bem como os erros do ajuste numérico, a direção dos momentos magnéticos pode ser determinada dentro de uma margem de $\sim 10^\circ$ da direção \hat{c} .

A Fig. 4.10 mostra a célula unitária magnética para o composto $TbRhIn_5$ de acordo com os resultados da Fig. 4.9. Com um íon magnético de Tb por célula unitária, apresenta-se somente a metade da célula. As setas “up” e “down” nos sítios do Tb^{3+} indicam a direção dos momentos magnéticos. Interessantemente, o $NdRhIn_5$ [31] apresenta a mesma estrutura magnética mostrada na Fig. 4.10 para o $TbRhIn_5$.

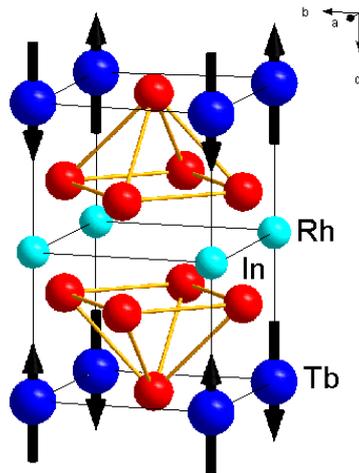


Figura 4.10: Célula magnética para o composto $TbRhIn_5$ em $T = 20$ K. A metade de uma célula magnética é mostrada e os símbolos \uparrow (\downarrow) representam as direções acima (abaixo) dos momentos magnéticos do Tb (esferas cinzas) ao longo do eixo c . [46]

4.3 Determinação da estrutura magnética: Tb_2RhIn_8

Neste ponto destacamos os resultados das experiências de difração magnética no composto Tb_2RhIn_8 [45], que se ordena antiferromagneticamente abaixo de $T_N \approx 42.8$ K. As medidas termodinâmicas foram descritas no início deste capítulo.

Do ponto de vista da DMRX, foi feita a mesma sistemática de medidas desenvolvida para o $TbRhIn_5$, mantendo-se a orientação cristalina usada previamente. Verificamos a natureza magnética das reflexões satélites observadas e em seguida determinamos a estrutura magnética. Neste caso, foi possível fazer a análise de polarização do feixe espalhado. O cristal usado teve dimensões aproximadas de $2 \times 4 \times 0.8$ mm³.

Acima de T_N , observamos somente picos de carga consistentes com uma estrutura tetragonal do tipo Ho_2CoGa_8 , grupo espacial $P4/mmm$. Abaixo de ~ 43 K, picos superestruturais, satélites dos picos de carga em $(h, k, l) \pm [\zeta = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})]$ foram observados e estudados no intervalo de temperatura entre 15 - 45 K. Medidas adicionais dentro e fora do plano de espalhamento não revelaram reflexões adicionais. Isto indica que este composto apresenta uma célula magnética duplicada em relação à célula química nas três direções tetragonais, diferentemente da estrutura do $TbRhIn_5$. Varreduras no espaço recíproco, transversais ao vetor $\mathbf{G} \pm \zeta$, permitiram confirmar a qualidade cristalina (mosaico) da amostra escolhida através dos valores do FWHM $\sim 0.06^\circ$, tanto para reflexões de carga quanto magnéticas.

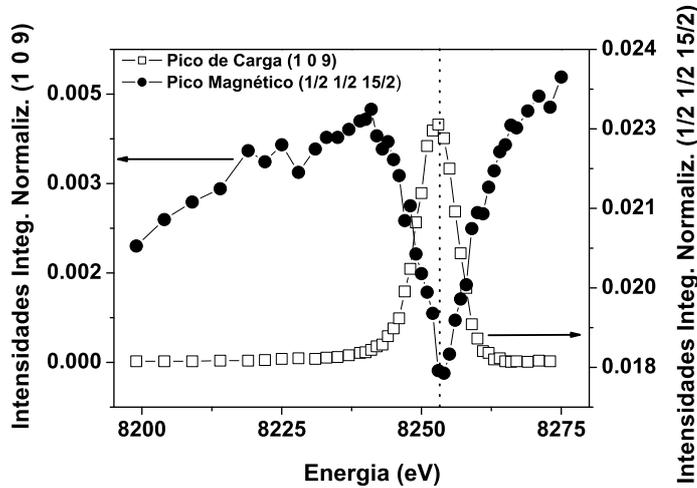


Figura 4.11: Comportamento das intensidades dos picos de carga, $(1,0,9)$, e magnético $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ quando a energia incidente é sintonizada em torno da borda L_2 do Tb. A linha vertical de pontos mostra o máximo da ressonância para o caso do pico magnético, coincidente com o mínimo de intensidade do pico de carga. O comportamento diferente para ambas ressonâncias demonstra a diferença na origem física de cada pico e mostra o caráter magnético do $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$.

A Fig. 4.11 mostra o comportamento diferente da intensidade difratada de um pico de carga $(1,0,9)$ e de um pico magnético $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ quando a energia do feixe incidente é sintonizada em

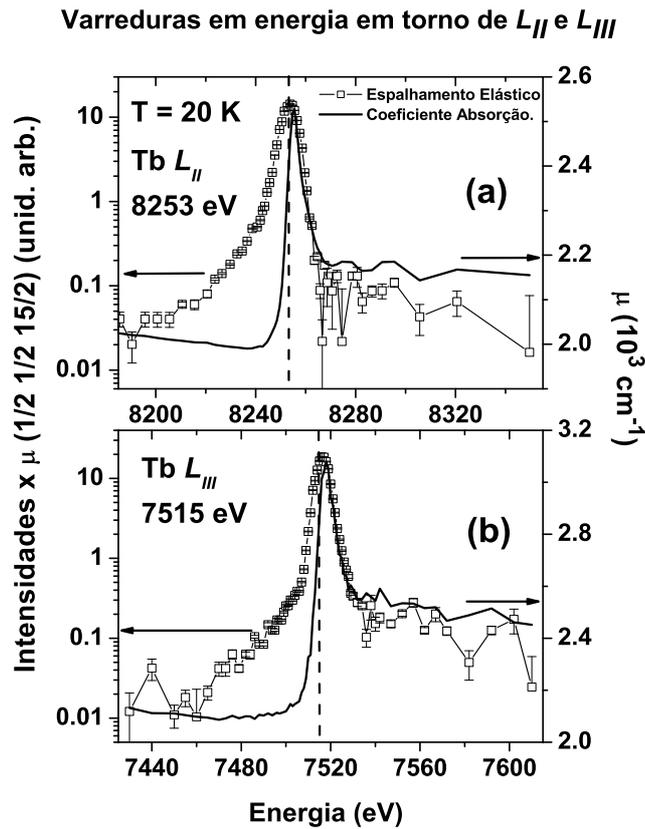


Figura 4.12: Curvas de ressonância para o pico magnético $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$, em $T = 20$ K, nas bordas L_2 (a) e L_3 (b). Em ambos os casos, as curvas foram obtidas no mesmo pico satélite e corrigidas por absorção [100]. Os dados do coeficiente de absorção $\mu(E)$ são apresentados com curvas de traços contínuos e com a escala à direita. As bordas de absorção foram definidas a partir do ponto de inflexão da curva de $\mu(E)$ (mostrado com a linha tracejada vertical).

torno da energia da borda de absorção L_2 do Tb, quando $T = 20$ K. Observamos primeiramente que a intensidade do pico de carga $(1,0,9)$ cai próximo da borda de absorção, consistente com a variação dos fatores de espalhamento anômalo (f' e f''). No caso do pico $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ a intensidade aumenta (aumento ressonante) exatamente sobre a borda de absorção, coincidindo com o mínimo de intensidade do pico de carga. Os dados mostrados na Fig. 4.11 não foram corrigidos por absorção.

Outros testes do caráter magnético das reflexões observadas são apresentados nas Figs. 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15, onde mostramos o comportamento das intensidades da reflexão satélite $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ em função: da variação de energia do feixe incidente, da temperatura, dos estados de polarização do feixe espalhado para uma energia incidente fixa e variável, respectivamente. Em todos os casos as intensidades magnéticas foram corrigidas pelo coeficiente de absorção $\mu(E)$.

Quando a energia do fóton incidente é sintonizada próxima às bordas L_2 e L_3 do Tb^{3+} , Figs. 4.12 (a) e (b), o comportamento das intensidades integradas é muito parecido que com o $TbRhIn_5$. Os quadrados abertos representam ajustes numéricos usando uma função Pseudo-

Voigt⁵. As curvas de ressonância são assimétricas. De forma geral, isto é devido, abaixo da ressonância, à interferência das contribuições ressonantes e não ressonantes na seção transversal e, acima da ressonância, ao efeito do DAFS magnético (ou efeitos de oscilações de EXAFS ou XANES).

Em termos da amplitude de espalhamento total $f(E)$, a seção transversal de espalhamento pode ser escrita como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \propto |f(E)|^2 = |f_0 + f'(E) + if''(E)|^2,$$

f_0 representa a amplitude de espalhamento da carga eletrônica (espalhamento Thomson), os outros dois termos são as contribuições da dispersão anômala que contém os termos do espalhamento magnético ressonante à seção transversal total. Assim, o aumento ressonante da Fig. 4.12 é o resultado da soma das amplitudes ressonantes ($f'(E)$ e $f''(E)$), e não ressonante ($f_0 + f_{mag}$):

$$I(E) \propto \frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_0 + f_{mag} + f' + f''(E)|^2,$$

onde, f_0 e f_{mag} dependem fracamente da energia. Próximo da ressonância,

$$|f'(E) + f''(E)|^2 \gg |f_0 + f_{mag}|^2,$$

e o espalhamento é dominado pelos termos ressonantes (Apênd. B). Na medida em que os termos ressonantes vão diminuindo (longe da borda de absorção, para energias acima e abaixo do pico ressonante) pode ocorrer uma interferência entre estes termos [75]. Enquanto a fase do termo magnético f_{mag} é constante, a fase do termo ressonante $f'(E) + f''(E)$ muda de sinal, provocando uma interferência construtiva do lado esquerdo do máximo e destrutiva do lado direito dele, que se reflete na assimetria vista em todas as quatro curvas de ressonância medidas nos nossos compostos de Tb. Acima do máximo da ressonância novamente podemos ver, no caso do Tb_2RhIn_8 , as oscilações associadas aos efeitos de DAFS magnético derivadas das oscilações nos fatores anômalos f' e $f''(E)$. Como no caso do Tb1-1-5, o composto Tb2-1-8 também tem seu máximo de intensidade ressonante ~ 2 eV acima da borda de absorção (8255 eV em L_2 e 7516 eV para L_3 os valores dos máximos de intensidade), definida como o ponto de inflexão da curva de absorção – curva de traço contínuo na Fig. 4.12 com escala do lado direito, assinatura do caráter dipolar da transição dos estados de menor energia $p_{1/2,3/2}$ nos estados intermédios de elétrons de condução $5d$.

⁵Diferentemente dos melhores ajustes numéricos dos dados no $TbRhIn_5$, obtidos com função gaussiana, no Tb_2RhIn_8 os melhores ajustes foram obtidos com funções Pseudo-Voigt – convolução de função gaussiana com lorentziana. De forma geral, o bom resultado do ajuste dos picos de Bragg com uma ou outra função depende da morfologia cristalina da amostra escolhida.

A Fig. 4.13 mostra a variação das intensidades integradas – ajuste numérico foi feito usando uma função Pseudo-Voigt – de varreduras longitudinais $\theta - 2\theta$ do pico $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ em função da temperatura. A partir do ajuste com uma função potencial da forma $\sim (1 - T/T_N)^{2\beta}$ à região de transição (linha contínua destacada no *inset*), dentro de um intervalo de temperaturas de aproximadamente 3% abaixo de T_N , no regime de aquecimento, obtemos a temperatura de transição AFM $T_N = 43.1(2)$ K e um expoente crítico de ordenamento $\beta = 0.43(2)$ para a sub-rede de magnetização do Tb.

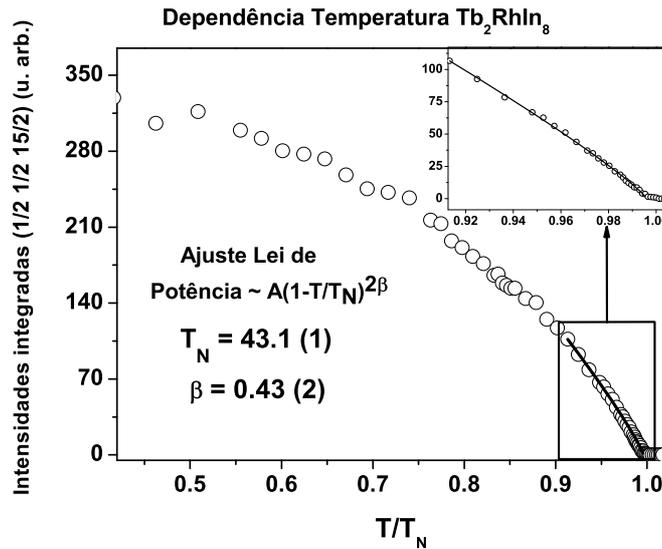


Figura 4.13: Varreduras longitudinais $\theta - 2\theta$ do pico satélite $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ quando o sistema é aquecido entre $20 \text{ K} < T < 43 \text{ K}$ (\circ). Não se observou histerese térmica após resfriar o sistema desde a fase paramagnética (resultados não mostrados). A linha contínua, destacada no *inset*, representa um ajuste com uma lei de potência $\sim (1 - T/T_N)^{2\beta}$ que permite extrair T_N e o parâmetro crítico β .

Após os estudos em função da temperatura, seguiram-se análises da polarização do feixe espalhado no regime ressonante⁶ (para detalhes experimentais destes tipo de medida veja parte final do Cap. 3). A Fig. 4.14 apresenta as intensidades integradas do pico magnético $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ para uma energia fixa de 8255 eV – máximo do aumento ressonante na borda L_2 – em função dos estados de polarização do feixe espalhado. Nesta experiência, usamos um cristal analisador de Grafite na reflexão $(0,0,6)$ ($2d = 2.236 \text{ \AA}$), com ângulo de Bragg próximo de 45° , que o faz um bom analisador da polarização. A refletividade do analisador foi medida posicionando o cristal Tb_2RhIn_8 no pico $(0,0,9)$, dando como resultado um valor em torno de 44%. Desta forma, com ajuda do *setup* experimental no Cap. 3, foram obtidos os dados mostrados na Fig. 4.14. No canal de polarização de $\sigma - \pi'$, o sinal coletado para o pico $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ (símbolos de estrelas fechados) é muito mais intenso do que o observado na configuração $\sigma - \sigma'$ (círculos

⁶A pouca intensidade, quase nula, no regime não ressonante impediu o cálculo das contribuições orbital e de *spin* (Eq. 2.21) à densidade de magnetização.

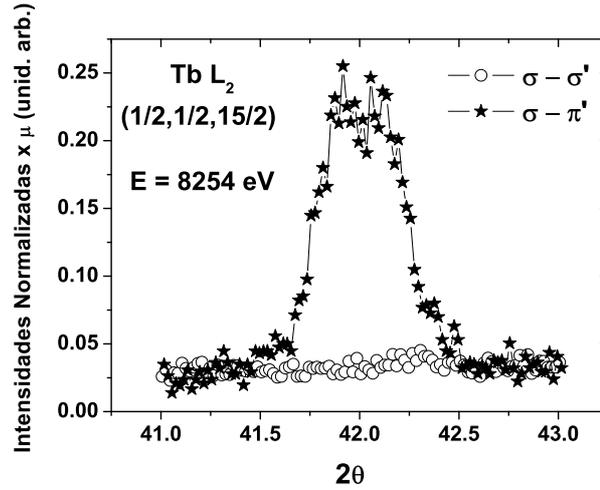


Figura 4.14: Análise de polarização do pico magnético de Bragg $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ no Tb_2RhIn_8 , na borda L_2 do Tb^{3+} ($E = 8255$ eV). Com símbolos de estrelas fechadas observa-se que na configuração $\sigma - \pi'$ o sinal devido à densidade de magnetização (rotação do plano de polarização do feixe incidente) fica claramente definido, enquanto que na configuração $\sigma - \sigma'$ a intensidade coletada é desprezível diante da primeira. Os dados foram normalizados e corrigidos por absorção.

abertos); isto é, se o espalhamento magnético gira o plano de oscilação do vetor de polarização em 90° , a intensidade observada nesta configuração é consequência somente deste efeito (esta posição do espaço recíproco é proibida para uma reflexão de carga no grupo espacial $P4_1/mmm$), que é confirmado pelo sinal nulo na configuração $\sigma - \sigma'$ (círculos abertos).

Na Fig. 4.15 apresentamos a análise da polarização do feixe espalhado em função da variação de energia do fóton incidente, também na borda L_2 , tanto para o estado girado $\sigma - \pi'$ como para o não girado $\sigma - \sigma'$. Os resultados mostrados com círculos (fechados e abertos para os canais de polarização $\sigma - \pi'$ e $\sigma - \sigma'$, respectivamente) foram extraídos de ajustes numéricos às varreduras $\theta - 2\theta$ da reflexão $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ em função da energia incidente. Observa-se um pico bem definido no canal $\sigma - \pi'$ quando a energia é variada entre 8230 - 8280 eV, enquanto não há sinal no canal $\sigma - \sigma'$, confirmando a origem dipolar da ressonância – a ressonância quadrupolar $2p \leftrightarrow 4f$ apresentaria também um pico neste canal abaixo da borda de absorção. Da mesma forma, a posição em energia do máximo (8255 eV) se encontra ~ 2 eV acima da borda de absorção, definida pela curva de $\mu(E)$ experimental (Fig. 4.12), característico de ressonância dipolar $E1$ ($2p_{1/2} \leftrightarrow 5d$).

Do ponto de vista do ordenamento AFM no Tb_2RhIn_8 , existe uma diferença na estrutura cristalina dos Tb-2-1-8 em relação ao $TbRhIn_5$, uma vez que na estrutura 2-1-8 existem de 2 íons magnéticos de Tb por célula unitária ao longo da direção c do cristal. Podem ocorrer duas seqüências AFM: $(++ -- ++ -- ++ \dots)$ ou $(+- -+ +- -+ +- \dots)$, onde os símbolos “+” e “-” representam a orientação relativa do momento magnético de uma sub-rede com relação à outra. Isto quer dizer que o vetor de propagação não define inequivocamente a modulação

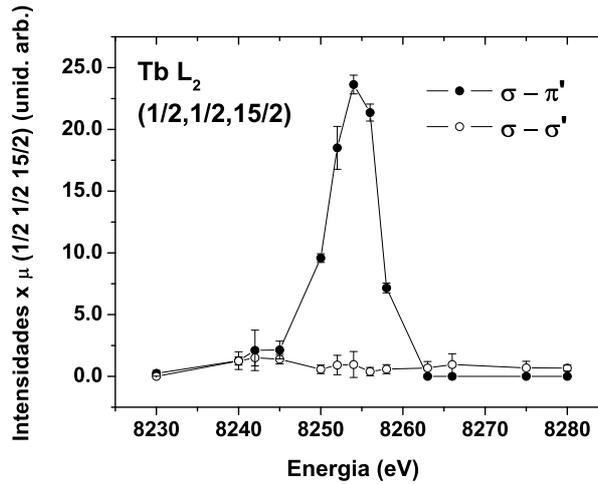


Figura 4.15: Intensidades integradas, corrigidas por absorção, em função da energia do feixe incidente nos dois canais de polarização $\sigma - \sigma'$ e $\sigma - \pi'$ para o pico magnético $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ no Tb_2RhIn_8 para uma energia de 8255 eV. Um claro aumento ressonante tem lugar quando observado o canal $\sigma - \pi'$ ($\eta = 0^\circ$), enquanto não há aumento no canal $\sigma - \sigma'$.

magnética, pelo menos ao longo do eixo c . Logo, para sabermos qual a sequência correta devemos calcular o fator de estrutura magnético ressonante F_{HKL} (seu módulo ao quadrado é proporcional à intensidade difratada pelo material), assumindo vetores $(h, k, l) \pm \zeta$ iguais aos verificados no experimento.⁴

O fator de estrutura magnético se define como:

$$\begin{aligned}
 F_{\text{HKL}} &= \sum_N e^{i\mathbf{Q}_{\text{hkl}} \cdot \mathbf{R}_N} \mathbf{m}(\mathbf{R}_N) \\
 &= \sum_j e^{i\mathbf{Q}_{\text{hkl}} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{m}(\mathbf{R}_j) - \sum_p e^{i\mathbf{Q}_{\text{hkl}} \cdot \mathbf{R}_p} \mathbf{m}(\mathbf{R}_p),
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

a somatória em N no primeiro termo é feita sobre todos os íons ressonantes na célula magnética. Devido a que nossa célula magnética contém dois íons magnéticos ressonantes do mesmo tipo (Tb), a soma em N se divide nos j íons ressonantes com orientação “+” e nos p íons com orientação “-”. $\mathbf{m}(\mathbf{R})$ é um vetor unitário na direção do momento magnético no sítio do Tb; \mathbf{Q}_{hkl} é o vetor do espaço recíproco em função dos índices de Miller h , k e l do plano atômico que espalha o fóton incidente; \mathbf{R} é o vetor de posição do átomo ressonante.

Desta forma, após realizados os cálculos, a configuração que melhor ajusta as intensidades integradas obtidas no experimento, para diferentes \mathbf{Q} , é a sequência $(+- -+ +- -+ +- \dots)$,

⁴Com o vetor de propagação $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e a orientação do cristal no goniômetro, devido aos limites físicos de segurança dos círculos do difratômetro HUBER, foi possível acessar somente três reflexões magnéticas nas duas bordas L_2 e L_3 , o que dificulta a determinação confiável da direção dos momentos magnéticos através da comparação das intensidades observadas com calculadas usando a Eq. 3.3.

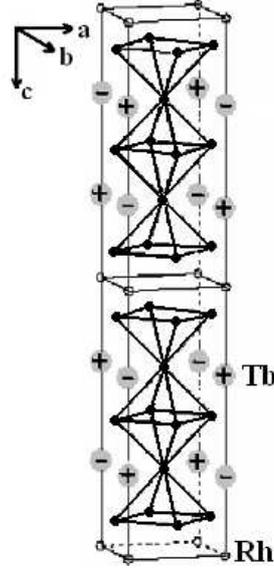


Figura 4.16: Estrutura magnética para o composto Tb_2RhIn_8 , seguindo o ajuste dos dados experimentais obtidos por DMRX. Nossa comparação das intensidades integradas observadas e calculadas mostra que a estrutura Tb2-1-8 segue a sequência (+- -+ +- -+ +- ...), ao invés da sequência (++ -- ++ -- ++ ...). A célula magnética de um período completo é mostrada ao longo do eixo c , enquanto meia célula é mostrada nas outras duas direções. [45]

como mostrado na Fig. 4.16.

4.4 Discussão dos resultados

Como foi descrito na parte introdutória deste trabalho, para acompanhar a evolução das propriedades magnéticas dos compostos $R_mM_n\text{In}_{3m+2n}$, o primeiro passo é entender de forma simplificada quais os mecanismos microscópicos mais importantes que regem o comportamento do magnetismo dos elétrons $4f$ ao longo da série.

Estudos comparativos das propriedades magnéticas nesta família têm demonstrado que para os compostos com $R = \text{Ce}$, onde os momentos magnéticos no estado ordenado AFM abaixo de T_N se orientam ao longo do plano ab tetragonal [22–24], T_N é diminuída a menos de $0.5 T_N$ do composto cúbico CeIn_3 . Além disto, no NdRhIn_5 , os momentos se ordenam ao longo do eixo c [31] e T_N é significativamente maior quando comparado ao composto cúbico NdIn_3 [30]. Estes resultados indicam um possível esquema de comportamento das propriedades magnéticas, e em particular de T_N , dentro da série, mediado por efeitos de CEF.

As estruturas magnéticas dos compostos TbRhIn_5 e Tb_2RhIn_8 foram estudadas neste contexto através do uso da técnica de difração magnética ressonante de raios-x (DMRX). Nas fases ordenadas AFM (para $T < T_N$) foram identificados os vetores de propagação $\tau = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $\varsigma = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ no TbRhIn_5 e Tb_2RhIn_8 , respectivamente. Para a determinação da direção dos momentos magnéticos, no caso do TbRhIn_5 , foi usado um modelo que inclui a seção transversal de espalhamento magnético para uma ressonância dipolar (Eq. B.11) visando gerar inten-

sidades calculadas e compará-las com as experimentais (Fig. 4.9). O melhor resultado desta comparação é aquele que assume a direção dos momentos magnéticos ao longo do eixo c tetragonal. Por outro lado, no Tb_2-1-8 determinamos a estrutura magnética, mas sem acharmos a direção dos momentos de Tb^{3+} por contar somente com três reflexões satélites para fazermos a comparação descrita para o $TbRhIn_5$. Os vetores de propagação encontrados em ambos os casos representam estruturas magnéticas mais robustas e simples que a do composto cúbico $TbIn_3$ [42, 43], comensuráveis com o arranjo periódico de íons magnéticos na rede cristalina e onde T_N aumenta de 32.7 K ($TbIn_3$), para ~ 45 e 43 K para $TbRhIn_5$ e o Tb_2RhIn_8 , respectivamente. Estes resultados estão em correspondência com o possível esquema de comportamento das propriedades magnéticas determinado por efeitos de CEF, segundo o qual ordenamentos comensuráveis, com momentos orientados antiferromagneticamente ao longo do eixo c (caso do $TbRhIn_5$, e provavelmente do Tb_2RhIn_8), sem transições de fases adicionais, parecem favorecer o aumento de T_N dos compostos cúbicos para os tetragonais (caso do $R = Nd$ [30]), ou a queda de T_N quando o ordenamento é no plano ab (casos $R = Ce$ e Sm – próximo capítulo).

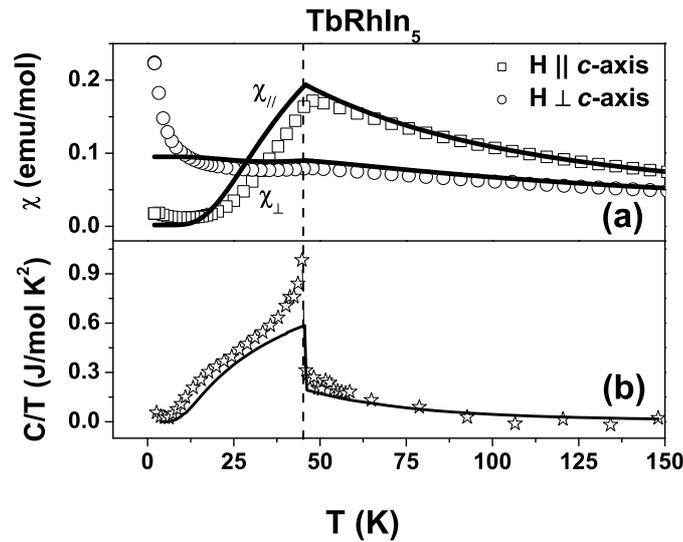


Figura 4.17: Aplicação do modelo de campo médio às medidas de susceptibilidade e calor específico no $TbRhIn_5$. (a) Susceptibilidade magnética em função da temperatura para campo de $H = 1kOe$ aplicado ao longo do eixo c (quadrados abertos) e do plano ab (círculos abertos). (b) Curva de calor específico corrigida pela contribuição fonônica (estrelas). As linhas contínuas em ambos os casos são os resultados do modelo. [46]

Tanto para o $TbRhIn_5$ quanto para o Tb_2RhIn_8 testamos o caráter magnético dos picos satélites observados. As Figs. 4.7 e 4.8, apresentam, respectivamente, os comportamentos das intensidades integradas em função da variação da energia do feixe incidente e da temperatura do sistema para o $Tb1-1-5$. Ficou evidenciado, por um lado, o caráter dipolar do aumento ressonante das intensidades dos picos magnéticos (com transições $2p \leftrightarrow 5d$); do outro lado, que o decrescimento das intensidades dos picos magnéticos com o aumento de temperatura

é típico de transição AFM de segunda ordem, permitindo o ajuste com uma lei de potência à região da transição para obter T_N e o parâmetro de ordem β . Da mesma maneira, as Figs. 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 mostram a validade do caráter magnético nas reflexões satélites observadas para o Tb2-1-8. Acrescentamos para este composto um estudo da polarização do feixe espalhado no regime ressonante e demonstramos que a existência do sinal difratado no canal $\sigma - \pi'$, em uma posição de um vetor \mathbf{Q} satélite $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{15}{2})$ tanto para uma energia do feixe incidente fixa (Fig. 4.14), como na variação de energia (Fig. 4.15) é devido ao ordenamento magnético AFM entre íons de Tb, o qual gira o plano de polarização do feixe incidente em 90° .

Para confirmar a tese que o comportamento de T_N e das propriedades magnéticas ao longo da série é fundamentalmente dominada por efeitos de CEF, comparamos nossos resultados das propriedades magnéticas nos compostos com $R = \text{Tb}$ com os resultados da aplicação de um modelo de campo médio, descrito previamente no Cap. 1 e no Apênd. A) [16, 46].

Tabela 4.2: Parâmetros de campo cristalino para o TbRhIn₅.

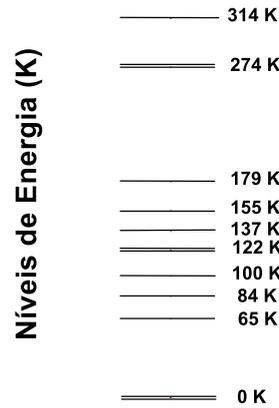
$T_N(\text{K})$	$J_{R-R}(\text{meV})$	$\frac{T_{N,RRhIn_5}}{T_{N,RIn_3}}$	$B_{20}(\text{meV})$	$B_{40}(\text{meV})$	$B_{44}(\text{meV})$	$B_{60}(\text{meV})$	$B_{64}(\text{meV})$
45.5	0.2	1.39	-1.4×10^{-1}	1.3×10^{-4}	-5.3×10^{-3}	0.2×10^{-4}	1.5×10^{-4}

Na Fig. 4.17(a) mostramos os dados experimentais da susceptibilidade magnética, previamente mostrados na Fig. 4.1, conjuntamente com os resultados da aplicação do modelo de campo médio da Ref. [16] (linha contínua em ambas figuras). As curvas calculadas em (a) reproduzem muito bem a anisotropia magnética das curvas $\chi_{//}$ e χ_{\perp} , bem como a região da transição para ambas direções. Na Fig. 4.17(b), a linha contínua representa o resultado do modelo ajustando os dados C/T , obtida do mesmo processo de minimização usado para obter as curvas em (a). Os parâmetros do ajuste são mostrados na Tabela 4.2. K_{R-R} representa o parâmetro de troca entre íons de Tb³⁺ e os B_2^0 , B_4^0 , B_4^4 , B_6^0 e B_6^4 são os parâmetros de CEF.

O esquema de níveis de energia (Fig. 4.18) obtido a partir do ajuste acima está formado por 3 dubletos e 7 singletos, com um *splitting* total de aproximadamente 310 K entre o estado fundamental e o estado excitado de maior energia. As funções de onda para cada estado de CEF particular são mostradas na Tabela 4.3.

Tanto o esquema de campo cristalino obtido quanto o conjunto de parâmetros têm de serem confirmados com outros experimentos, tais como INS, para podermos estabelecer sem ambigüidades um esquema com um único conjunto de parâmetros [107–109]; no entanto, como análise preliminar, e como apontado acima, o modelo reproduz satisfatoriamente nossos resultados para o composto TbRhIn₅ e os parâmetros obtidos podem servir como ponto de partida para futuros experimentos de INS neste composto.

Na Fig. 4.19 mostramos a análise da evolução de $T_{N,1-1-5}$ (T_N do TbRhIn₅), normalizada pelo valor do $T_{N,1-0-3}$ (T_N do TbIn₃), variando o parâmetro tetragonal B_2^0 entre -1.9 meV e 1 meV com parâmetros B_4^0 , B_4^4 , B_6^0 , B_6^4 e K_{R-R} fixos [45]. O sinal e os valores de B_2^0 determinam duas regiões com relação à direção de orientação do vetor momento magnético no sítio Tb³⁺ na

Figura 4.18: Esquema de níveis de energia no $TbRhIn_5$.Tabela 4.3: Estados de CEF, energias associadas E_i , e autofunções Ψ_i para o íon Tb^{3+} ($J=6$), na simetria tetragonal, de acordo com os resultados do modelo de campo médio.

Γ_i	E_i (K)	Autofunções Ψ_i
$\Gamma_5^{(1)}$	0	$-0.99 \pm 5\rangle + 0.042 \pm 1\rangle + 0.132 \mp 3\rangle$
$\Gamma_3^{(2)}$	65	$-0.843 \frac{(6\rangle+ -6\rangle)}{\sqrt{2}} + 0.537 \frac{(2\rangle+ -2\rangle)}{\sqrt{2}}$
$\Gamma_4^{(2)}$	84	$-0.983 \frac{(6\rangle- -6\rangle)}{\sqrt{2}} + 0.18 \frac{(2\rangle- -2\rangle)}{\sqrt{2}}$
$\Gamma_1^{(1)}$	100	$0.724 \frac{(-4\rangle+ 4\rangle)}{\sqrt{2}} + 0.689 0\rangle$
$\Gamma_5^{(2)}$	122	$-0.132 \pm 5\rangle - 0.817 \pm 1\rangle - 0.561 \mp 3\rangle$
Γ_2	137	$\frac{(-4\rangle- 4\rangle)}{\sqrt{2}}$
$\Gamma_3^{(1)}$	155	$0.537 \frac{(6\rangle+ -6\rangle)}{\sqrt{2}} + 0.843 \frac{(2\rangle+ -2\rangle)}{\sqrt{2}}$
$\Gamma_1^{(2)}$	179	$-0.689 \frac{(-4\rangle+ 4\rangle)}{\sqrt{2}} + 0.724 0\rangle$
$\Gamma_5^{(3)}$	274	$-0.04 \pm 5\rangle + 0.826 \pm 1\rangle - 0.562 \mp 3\rangle$
$\Gamma_4^{(1)}$	310	$0.18 \frac{(6\rangle- -6\rangle)}{\sqrt{2}} + 0.983 \frac{(2\rangle- -2\rangle)}{\sqrt{2}}$

fase ordenada. T_N aumenta na direção dos valores mais negativos de B_2^0 (note que $B_2^0 = -1.4 \times 10^{-1}$ meV na simulação do $TbRhIn_5$ acima), confirmando que efeitos de CEF determinam seu comportamento e que pode ser significativamente modificada quando os *spins* interagem com o campo cristalino, resultado consistente com o comportamento dos compostos desta família contendo íons R não S (orbitais não esféricos), como o caso do Gd (com $L = 0$) [5, 30].

No caso do Tb_2RhIn_8 , o modelo acima foi aplicado também às curvas experimentais de susceptibilidade e calor específico. O melhor ajuste é mostrado Fig. 4.20 (a) e (b) para χ e C/T , respectivamente. Novamente, os cálculos reproduzem muito bem as observações experimentais. Os parâmetros do melhor ajuste são $K_{R-R} = 0.265$ meV, $B_2^0 = -0.51 \times 10^{-1}$ meV, $B_4^0 = -0.45 \times 10^{-3}$ meV, $B_4^4 = 0.41 \times 10^{-2}$ meV, $B_6^0 = 0.31 \times 10^{-4}$ meV, $B_6^4 = -0.2 \times 10^{-3}$ meV. Neste caso,

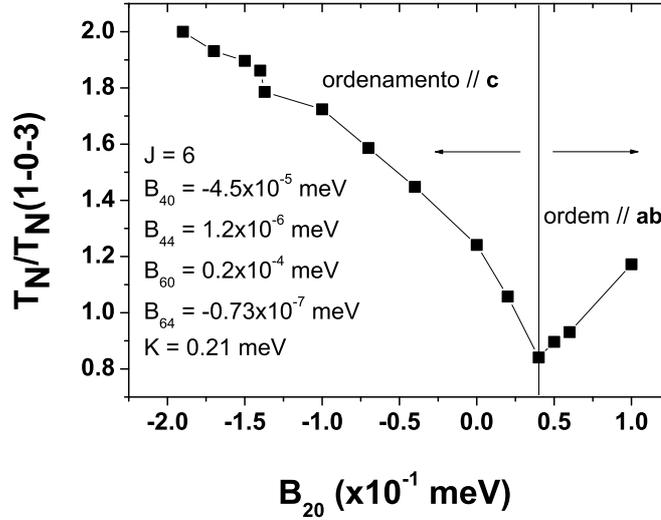


Figura 4.19: Comportamento de T_N (Normalizada por $T_{N,1-0-3} = 32.7$ K) em função do parâmetro do campo cristalino B_2^0 . À esquerda da linha contínua vertical, todos os valores de B_2^0 correspondem ao ordenamento AFM ao longo do eixo c , enquanto que à direita estão relacionados com a ordem AFM no plano ab . Nesta análise, fixamos o resto dos parâmetros de CEF.

a distribuição dos níveis de energia tem a mesma forma que no Tb1-1-5, isto é, 3 dubletos (um deles no estado fundamental) e sete singletos, com separação total (*overall splitting*) entre o estado fundamental e de mais alta energia de ~ 336 K.

A aplicação do modelo de campo médio aos nossos dados de calor específico e susceptibilidade magnética, conjuntamente com os resultados de DMRX no TbRhIn_5 e Tb_2RhIn_8 são outra evidência experimental do comportamento das propriedades magnéticas dentro da série $R_mM\text{In}_{3m+2}$ ($m = 1, 2$; $M = \text{Rh}, \text{Ir}$) regido por efeitos de CEF. Dada a importância dos efeitos de CEF na determinação de T_N é esperado, por exemplo, que os compostos tetragonais de Tb (Tb1-1-5 e Tb2-1-8) não acompanhem a função de *de Gennes* (Figs. 4.5) na descrição da evolução de T_N dentro da família acima.

Neste sentido, torna-se interessante assumir a idéia de que se um sistema magnético se ordena com os momentos magnéticos em uma dada direção e os parâmetros de CEF são modificados de forma a fazer mais suscetível o sistema em uma outra direção, mas sem mudar o tipo de ordenamento, o sistema experimentará algum tipo de frustração magnética, o qual é equivalente a pensar que a barreira de energia entre estes dois estados diminui. Por isto, a temperatura de ordenamento deve diminuir da mesma forma. Inversamente, se o sistema se ordena em uma certa direção e os parâmetros de CEF são modificados de forma a favorecer essa mesma direção de orientação dos momentos, a temperatura de ordenamento deve aumentar. De fato, os dados de susceptibilidade nos compostos com Tb mostram que, se estes sistemas são mais suscetíveis magneticamente para um campo aplicado ao longo do eixo c , de acordo

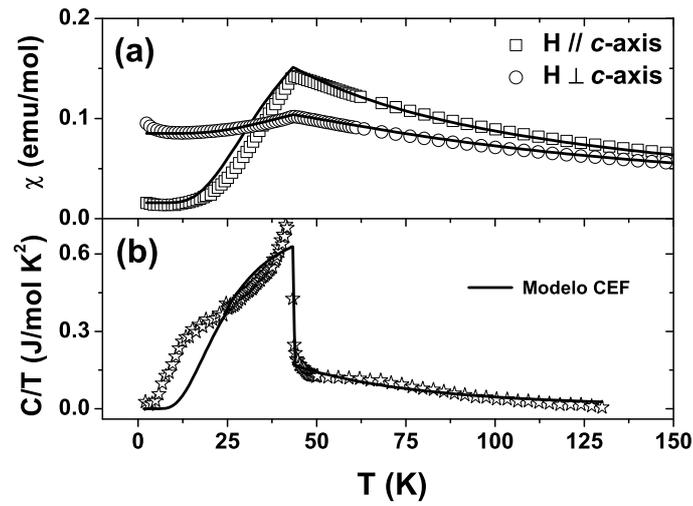


Figura 4.20: Resultados da simulação das medidas de susceptibilidade e calor específico no Tb_2RhIn_8 . (a) χ vs. T com campo aplicado de $H = 1\text{kOe}$ ao longo do eixo c (quadrados abertos) e do plano ab (círculos abertos). (b) Curva de calor específico corrigida pela contribuição fonônica (símbolos de estrelas). As linhas contínuas em ambos os casos são os resultados do modelo.

com este cenário, os momentos de Tb deveriam estar orientados ao longo de esse eixo para explicar o aumento de T_N nestes compostos tetragonais quando comparados ao cúbico $TbIn_3$, o qual ficou demonstrado.

DMRX em Gd_2IrIn_8 e GdRhIn_5

Para a confirmação da idéia de frustração magnética devido à competição entre anisotropias nesta série de compostos e a influência dos efeitos de CEF nas propriedades e estruturas magnéticas, torna-se importante estudar compostos com $R = \text{Gd}$. Tal necessidade deve-se à configuração eletrônica do Gd^{3+} ($L = 0$, $S = 7/2$), cujos efeitos de campo cristalino nestes materiais são, em primeira aproximação, desprezíveis, permitindo a comparação com os efeitos de CEF nos outros membros da série. Como os íons de Gd são grandes absorvedores de nêutrons, os experimentos de difração de nêutrons são inviáveis neste caso.

Foram realizadas experiências de DMRX no Gd_2IrIn_8 e GdRhIn_5 na linha XRD2 do LNLS. Para obtermos o aumento de intensidade dos picos magnéticos sintonizamos a energia do fóton incidente nas proximidades das bordas de absorção L_2 e L_3 do Gd ($E = 7.93$ e 7.243 keV, respectivamente). Com as mesmas condições experimentais usadas para os compostos de Tb, descritas no capítulo anterior, determinamos as estruturas magnéticas dos compostos acima [21, 47]. Descrevemos aqui os resultados obtidos para ambos compostos.

As temperaturas de Néel foram determinadas previamente por medidas macroscópicas na Ref. [35]. Tanto o Gd_2IrIn_8 quanto o GdRhIn_5 se ordenam antiferromagneticamente abaixo de $T_N \sim 40$ K [35], com $\sim 8 \mu_B$ por íon de Gd^{3+} . Os valores T_N se diferenciam somente em 1 K (41 e 40 K, para o Gd2-1-8 e Gd1-1-5, respectivamente). Com $E = 7.93$ keV (borda L_2 do Gd), acima de T_N somente foram observados picos de Bragg de carga.

5.1 Determinação das estruturas magnéticas

5.1.1 Perfis de energia

Gd_2IrIn_8

Abaixo de T_N , observaram-se reflexões satélites adicionais da forma $(h,k,l) \pm (\frac{1}{2},0,0)$ (h , k e l inteiros) indicando uma célula magnética duplicada ao longo da direção a com relação à química e estrutura AFM com vetor de propagação $v = (\frac{1}{2},0,0)$.

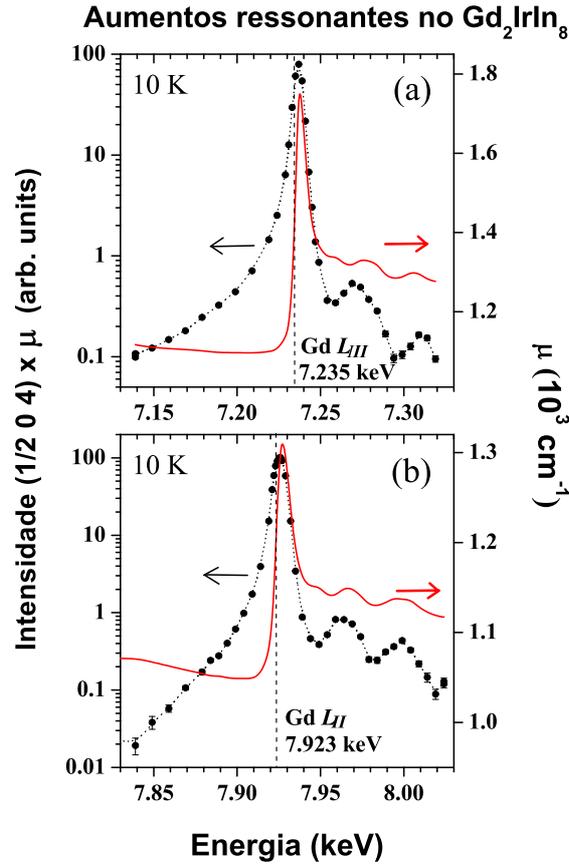


Figura 5.1: Intensidades integradas do pico satélite $(\frac{1}{2},0,4)$ em torno das bordas L_3 (a) e L_2 (b) do Gd (círculos fechados). As linhas vermelhas contínuas, com escala à direita, mostram o coeficiente de absorção obtido da curva de emissão de fluorescência para cada borda. A linha tracejada vertical define a borda de absorção para este composto. [47]

As intensidades dos picos satélites foram otimizadas a partir da varredura em energia do feixe incidente no pico $\mathbf{Q} = (\frac{1}{2},0,4)$. A Fig. 5.1 apresenta os resultados dessa análise em torno das duas bordas de absorção L_3 (a) e L_2 (b) do Gd. Também nestes casos, o coeficiente de absorção $\mu(E)$ foi obtido (curvas vermelhas contínuas na Fig. 5.1) a partir das curvas de fluorescência respectivas. O máximo de aumento ressonante se encontra ~ 2 eV acima do ponto definido como borda de absorção (linha vertical tracejada), determinado através do ponto de

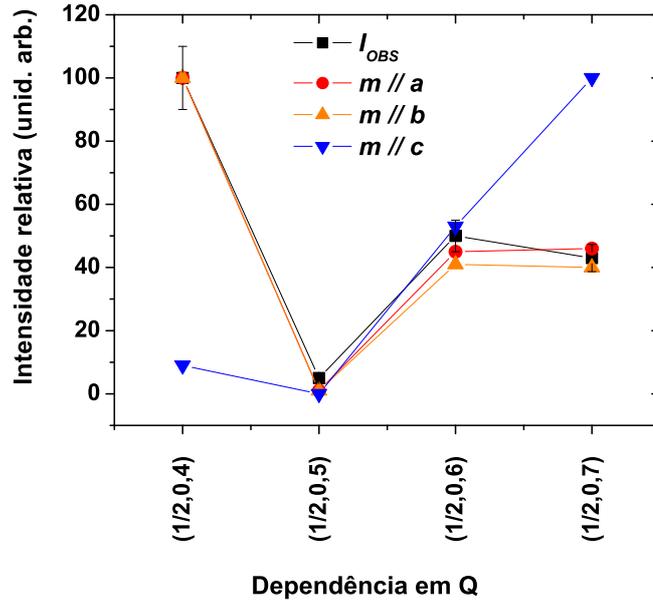


Figura 5.2: Comparação entre as intensidades integradas relativas observadas (quadrados pretos) e as calculadas (símbolos vermelhos, azuis e laranjas) em função da variação do vetor \mathbf{Q} do espaço recíproco, assumindo a orientação dos momentos ao longo das três direções cristalográficas tetragonais para uma seqüência (+ + - + - ...) de orientação antiparalela ao longo do eixo c . [47]

inflexão da curva de $\mu(E)$. Destaca-se o aumento ressonante de até ~ 3 ordens de grandeza em ambos os casos. Acima do máximo, podem ser observadas as oscilações associadas com o DAFS magnético (vistas no capítulo anterior).

A partir do vetor de propagação magnética $v = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ e do resultado da comparação entre as intensidades integradas observadas e calculadas assumindo a possível orientação dos momentos ao longo das três direções tetragonais, Fig. 5.2, a célula magnética deste composto fica definida com os momentos magnéticos orientados no plano ab (Fig. 5.3). Os nossos resultados não permitem definir com exatidão a direção dos momentos com relação ao vetor de propagação (Fig. 5.2) [47]. Uma análise das duas possíveis seqüências ao longo da direção \hat{c} (semelhante à desenvolvida com o Tb_2RhIn_8) revelou que os momentos se ordenam antiparalelamente entre os planos $(0\ 0\ l)$ (Fig. 5.3).

Para avaliar o comportamento da polarização do feixe espalhado foram feitas medidas, na borda L_2 do Gd, usando um cristal analisador de $\text{Ge}(1,1,1/3,3,3)$ (não mostradas), e colocando-o na reflexão $(3,3,3)$ [$2d = 2.177\ \text{\AA}$], formando um ângulo $\theta \sim 45^\circ$ com o plano de espalhamento (ou o feixe espalhado), para coletar o sinal do canal de polarização $(\sigma - \sigma')$. Para observar o comportamento no canal $(\sigma - \pi')$, o cristal analisador foi colocado na reflexão $(1,1,1)$; neste caso, não foi possível discriminar completamente o estado de polarização $(\sigma - \pi')$, mas somente uma combinação da forma $(\sigma - \sigma') + (\sigma - \pi')$. Não foi observado nenhum sinal no canal $(\sigma - \sigma')$, contrariamente do canal $(\sigma - \sigma') + (\sigma - \pi')$, onde o sinal devido ao espalhamento $(\sigma -$

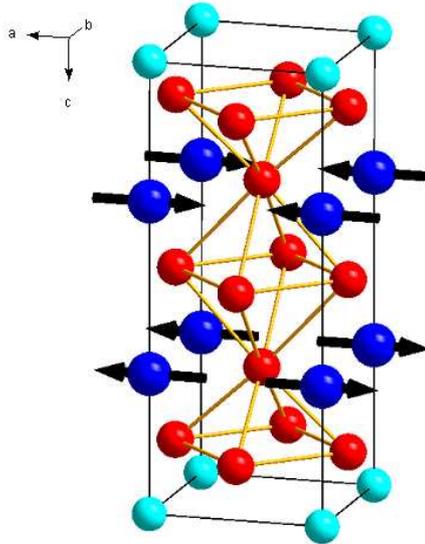


Figura 5.3: Célula magnética para o Gd_2IrIn_8 . [47]

π' é observado. Este resultado também demonstra o caráter magnético dos picos $(h,0,l) \pm (\frac{1}{2},0,0)$ com ressonância dipolar na borda L_2 (Fig. 5.1). Já reflexões de Bragg de carga do tipo (h,k,l) (com h,k e l inteiros) apresentaram intensidades comparáveis em ambos os canais de polarização, que demonstra que o plano de oscilação do vetor de polarização do feixe incidente (perpendicular ao plano de espalhamento, polarização σ) não é girado após o espalhamento, fato característico do espalhamento de carga [70].

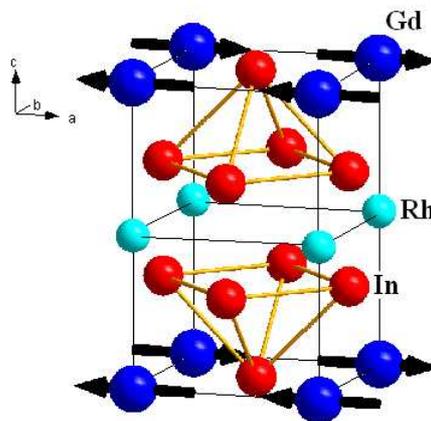


Figura 5.4: Célula Magnética para o $GdRhIn_5$ de acordo aos resultados mostrados na Tabela 5.1. [21]

$GdRhIn_5$

No caso do $Gd1-1-5$, abaixo de $T_N = 40$ K, picos satélites do tipo $(0,k,l) \pm (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ (com k e l inteiros) foram observados e os mesmos testes de caracterização da origem magnética foram feitos. Novamente neste caso, foi feita uma comparação das intensidades integradas

Tabela 5.1: Comparação entre as intensidades observadas e calculadas no GdRhIn_5 , normalizadas pelo maior valor de intensidade, assumindo os momentos magnéticos orientados ao longo das três direções cristalográficas tetragonais. [21]

(h, k, l)	I_{OBS}	$m//a$	$m//b$	$m//c$
$(0, \frac{1}{2}, \frac{7}{2})$	100	100	11	21
$(0, \frac{3}{2}, \frac{7}{2})$	68(2)	93	100	21
$(0, \frac{1}{2}, \frac{9}{2})$	96(2)	90	11	35
$(0, \frac{3}{2}, \frac{9}{2})$	79(2)	83	100	35
$(0, \frac{1}{2}, \frac{11}{2})$	90(2)	77	11	53
$(1, \frac{1}{2}, \frac{11}{2})$	43(1)	41	21	100

observadas com as derivadas do cálculo usando a expressão (3.2). Na Tabela 5.1, mostram-se os resultados dessa análise usando 6 reflexões observadas. Claramente, o resultado que melhor simula os dados experimentais é aquele que considera os momentos magnéticos orientados antiferromagneticamente ao longo da direção cristalográfica \hat{a} . De acordo com este resultado e o vetor de propagação $\nu = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, a célula magnética fica completamente determinada com um íon de Gd por célula (Fig. 5.4).

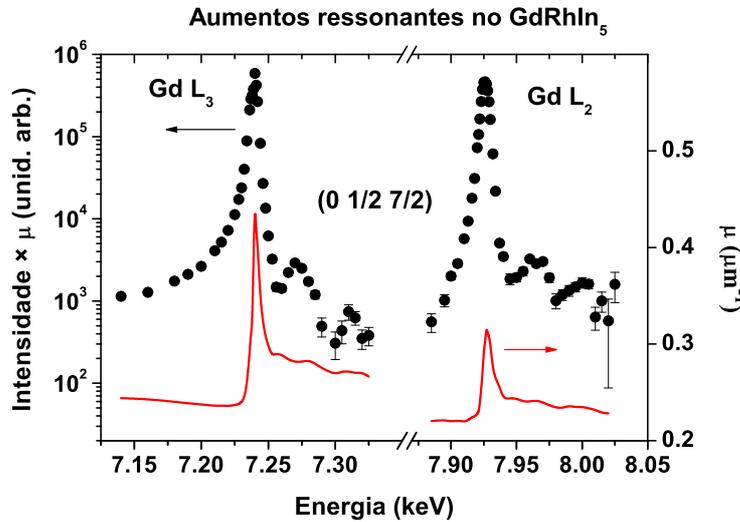


Figura 5.5: Intensidades integradas do pico $(0, \frac{1}{2}, \frac{7}{2})$, corrigidas por absorção (a curva do coeficiente μ em cor vermelha na figura com escala à direita), no canal $\sigma - \pi'$. [21]

Na Fig. 5.5 mostramos as medidas de varredura de energia para o pico $(0, \frac{1}{2}, \frac{7}{2})$. Não existe diferença apreciável entre as curvas de varredura de energia do Gd2-1-8 e o Gd1-1-5, e o aumento ressonante é da mesma ordem (aproximadamente 3 ordens de grandeza com relação ao espalhamento não ressonante), com ressonância $E1 (2p \longleftrightarrow 5d)$.

5.1.2 Variação de temperatura

Gd_2IrIn_8

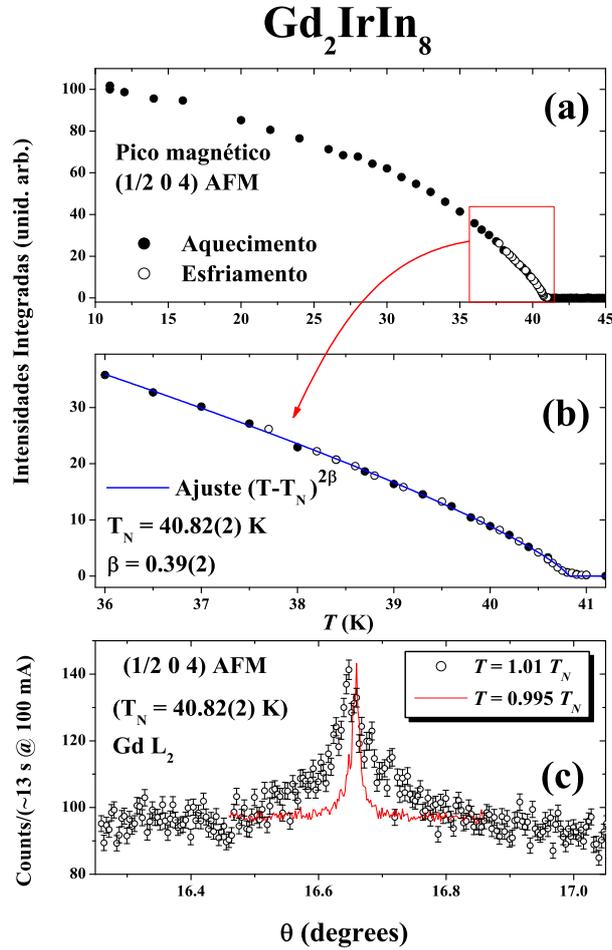


Figura 5.6: Dependência com a temperatura das intensidades integradas do pico $(\frac{1}{2}, 0, 4)$ na borda L_2 do Gd [47] para o Gd_2IrIn_8 . A linha contínua em (b) representa um ajuste numérico com uma lei de potência do tipo mostrado na figura. Segundo o ajuste, $T_N = 40.82$ e $\beta = 0.39$. As medidas foram feitas no regime de aquecimento [círculos fechados em (a) e (b)] e esfriando (círculos abertos). Em (c) mostramos varreduras transversais dessa reflexão quando $T = 0.995 T_N$ (pontos pretos abertos) e $T = 1.01 T_N$ (curva vermelha contínua).

A intensidade de um pico magnético AFM ressonante é uma grandeza importante pois é proporcional ao quadrado da magnetização de uma sub-rede do íon magnético em questão ($I \propto \frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_r|^2 \propto M^2$, [75]), no caso de um íon de terra rara $M = g \langle J^z \rangle$, onde g é o fator de Landé e J o momento angular total do íon R ao longo da direção z . Conseqüentemente, estudando o comportamento das intensidades magnéticas em função da temperatura pode-se acompanhar a forma em que a transição paramagnética - antiferromagnética tem lugar. Reproduzimos na Fig. 5.6 [47] o comportamento das intensidades integradas da reflexão magnética $(\frac{1}{2}, 0, 4)$ em

função da temperatura no máximo ressonante da borda L_2 , aquecendo (símbolos fechados) e esfriando (abertos) o sistema. A intensidade do pico decresce suavemente com o aumento da temperatura seguindo uma lei de potência [linha contínua em (b)] até $T_N = 40.8$ K. O expoente crítico da transição $\beta = 0.39(2)$ permite definir este sistema como magnético 3D de Heisenberg [110] considerando os erros de cálculo das intensidades integrada e o ajuste numérico à transição.

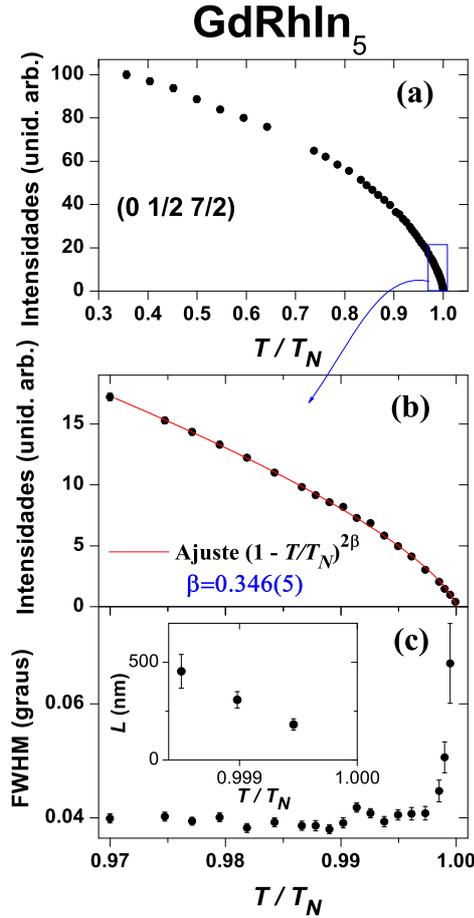


Figura 5.7: (a) Intensidades integradas do pico $(0, \frac{1}{2}, \frac{7}{2})$ em função da temperatura reduzida (T/T_N). (b) Ajuste numérico (linha vermelha contínua) à região da transição com uma lei $(1 - T/T_N)^{2\beta}$. (c) Largura (FWHM) na região da transição; no *inset* mostramos o comprimento de correlação ξ , calculado como o inverso do FWHM. $\xi \approx 500$ nm ao longo da direção perpendicular ao vetor \mathbf{Q} . [21]

Acima desta temperatura, a presença das interações de longo alcance desaparecem, porém interações de curto alcance estão presentes; isto foi verificado através da observação de picos magnéticos largos [símbolos abertos em 5.6(c)] através de varreduras transversais ($\Delta\mathbf{Q}$) um pouco acima de T_N , $T = 1.01 T_N$, sendo que do inverso do valor da largura (FWHM) destes picos pode ser obtido o comprimento de correlação magnética ξ entre as duas sub-redes de magnetização. Entretanto, picos finos, e bem definidos, são observados em $0.995 T_N$ (curva

vermelha de traço contínuo, na Fig. 5.6(c), transladada arbitrariamente na vertical).

GdRhIn₅

A Fig. 5.7 mostra o comportamento da intensidade do pico $(0, \frac{1}{2}, \frac{7}{2})$ com a variação de temperatura para o $GdRhIn_5$. O decrescimento é suave, típico de transições magnéticas de segunda ordem (a). O ajuste numérico, usando a função $(1 - T/T_N)^{2\beta}$, em torno da transição permite obter o parâmetro de ordem $\beta = 0.35$ (b). A Fig. 5.7(c) mostra a largura (FWHM) extraída do ajuste com funções gaussianas do pico $(0, \frac{1}{2}, \frac{7}{2})$; o *inset* representa o comprimento de correlação, calculado como o inverso do FWHM (em *nm*). A correlação ξ é da ordem de ~ 500 nm ao longo da direção perpendicular ao vetor \mathbf{Q} [21].

Neste caso, não foi observado espalhamento crítico (como no Gd_2IrIn_8) e as correlações de longo alcance desaparecem nas proximidades de T_N . Dentro da fase ordenada ($T < T_N$), o ajuste numérico com a função acima revela que o expoente $\beta = 0.35$ tanto para o $GdRhIn_5$ quanto para o Gd_2IrIn_8 . No entanto, na região da transição (enquanto as intensidades magnéticas tendem a zero) foi observado um claro, e apreciável, espalhamento residual no Gd_2IrIn_8 (Fig. 5.6). Este efeito suaviza a transição neste último caso e influencia a extração de β . Embora usando o procedimento de polimento da superfície em ambos os casos é o mesmo, o efeito superficial é maior no Gd_2IrIn_8 e o valor de β obtido é menos confiável; porém na região de temperaturas onde os efeitos superficiais são desprezíveis as intensidades magnéticas são comparáveis [21].

5.1.3 Discussão dos resultados

O estudo das estruturas magnéticas dos compostos Gd_2IrIn_8 , $GdRhIn_5$ e $GdIn_3$ ¹, mostrou ordenamentos comensuráveis em estruturas estáveis (sem transições adicionais). Tais ordenamentos são determinados pela interação RKKY e por efeitos da superfície de Fermi, daí que estes resultados reforçam a idéia de que a evolução de T_N para os membros da série com $R = Nd, Tb$ (Cap. 4), e possivelmente também com Ce , são determinados por efeitos de CEF.

Merece destaque nestas medidas a presença de espalhamento crítico acima de T_N no caso do Gd_2-1-8 . Em transições de fase magnética contínuas, com temperaturas um pouco acima de T_N , pode existir ordem magnética em escalas de distâncias curtas [110]. Não existe ordem de longo alcance, mas cada íon magnético ainda exerce uma influência na polarização do vizinho em distâncias caracterizadas por um curto comprimento de correlação. Na medida em que, indo da fase paramagnética à fase ordenada, chega-se próximo de T_N , este comprimento aumenta continuamente até atingir correlações de longo alcance com o estabelecimento da ordem magnética (correlação “infinita”). Do ponto de vista da difração, as correlações de curto alcance, com $T \cong T_N$, produzem alargamento dos picos magnéticos de Bragg proporcional ao

¹A determinação da estrutura magnética do composto cúbico $GdIn_3$ é descrita sucintamente no Apênd. C. É também comensurável com vetor de propagação $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)[111]$.

inverso do comprimento de correlação [75]. Este efeito foi observado claramente nos experimentos com o Gd2-1-8 – também visto anteriormente em outros tipos de compostos de terra rara e $5f$ [112] – sugerindo que o mecanismo mediante o qual as correlações magnéticas têm lugar não é determinante para o aparecimento “espalhamento difuso”.

Todos os três compostos com $R = \text{Gd}$ estudados apresentam estruturas magnéticas que não conservam a simetria da célula química. Isto sugere a existência de um parâmetro de troca K_{R-R} entre primeiros e segundos vizinhos de R^{3+} de, aproximadamente, a mesma ordem (como discutido na Ref. [47]).

Por último, dentro do contexto da influência do esquema de campo cristalino nas propriedades e estruturas magnéticas da família $R_m M \text{In}_{3m+2}$, nos compostos com $R = \text{Gd}$ estudados, T_N é aproximadamente igual quando se comparam os compostos tetragonais Gd1-1-5, Gd2-1-8 e o cúbico GdIn_3 , e os momentos magnéticos estão orientados no plano tetragonal ab nos tetragonais e ao longo de uma das direções $[1,0,0]$, simetricamente equivalentes, no caso cúbico. Estes resultados são consistentes com as previsões do modelo de campo médio da Ref. [16] (Apênd. A), bem como com a existência do eixo de fácil magnetização no plano sugerido pelas medidas macroscópicas nos casos tetragonais [35].

Estrutura magnética do Sm_2IrIn_8

Os resultados de DMRX dos dois capítulos anteriores foram obtidos na linha de luz XRD2 do LNLS, em Campinas. A observação dos picos magnéticos e a determinação das estruturas magnéticas foram possíveis devido a que tanto os compostos de Tb quanto os de Gd apresentaram um forte sinal magnético ressonante. Porém, em estudos semelhantes nos compostos com $R = \text{Sm}$ não observamos algum sinal magnético ressonante ou não ressonante. Isto pode estar associado com o pequeno momento magnético por íon de $\text{Sm}^{3+} \approx 0.65 \mu_B$ ($\text{Tb} \approx 9.5 \mu_B$ e $\text{Gd} \approx 8 \mu_B$), conseqüentemente, a intensidade difratada pela densidade de magnetização de Sm deve ser duas ordens de grandeza menores. Dada a importância em se determinar a estrutura magnética destes compostos, desenvolvemos projetos científicos em dois laboratórios de luz síncrotron de terceira geração, o *Advanced Photon Source* (APS), em Chicago, e o *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), em Grenoble, os quais produzem um fluxo de fótons de até três ordens de grandeza maior que no LNLS. Apresentamos neste capítulo a determinação da estrutura magnética do composto Sm_2IrIn_8 .

6.1 O composto Sm_2IrIn_8

O estudo das propriedades termodinâmicas da família de compostos de Sm na Ref. [35] mostrou que a inserção de camadas $M\text{In}_2$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) no composto cúbico SmIn_3 ao longo do eixo c muda pouco o comportamento das propriedades magnéticas do estado fundamental.

A determinação da estrutura magnética dos compostos de $\text{Sm}_m M_n \text{In}_{3m+2n}$ ($m = 1, 2$ e $n = 0, 1$) ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) dentro de nossa análise sobre a relevância dos efeitos de CEF no sistema $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$ é importante pois o íon Sm^{3+} apresenta um estado fundamental determinado pelo momento angular $J = 5/2$ ($S = 5/2, L = 5$).

Dentro da série de compostos com $R = \text{Sm}$ escolhemos o composto tetragonal Sm_2IrIn_8 por apresentar uma transição de fase de primeira ordem em T_N [35] verificada por medidas de calor específico e expansão térmica [48]. Além disso, o Sm (assim como o Gd) possui uma grande seção transversal de absorção de nêutrons, tornando difícil o uso da difração de nêutrons para a determinação de sua estrutura magnética. Desta maneira, a difração magnética de raios-x se converte na técnica ideal para este tipo de estudo. Além do mais, o Sm_2IrIn_8 contém dois íons de Sm^{3+} por célula unitária, o que facilita a observação do sinal magnético espalhado quando comparado com compostos com apenas um íon por célula (como no SmMIn_5 ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$)).

6.2 Detalhes experimentais

Os monocristais de Sm2-1-8 foram crescidos e polidos mecanicamente no GPOMS (como descrito no Cap. 3). A qualidade cristalina foi determinada no difratômetro de monocristais do GCARX da UNICAMP (FWHM = 0.07°).

As medidas realizadas no APS e no ESRF permitiram facilmente a observação dos picos magnéticos quer seja no regime ressonante (nas energias 7312 e 6716 eV para as bordas L_2 e L_3 do Sm) como no regime não ressonante com análise de polarização. Também foi possível realizar medidas variando o ângulo azimutal em torno de um pico magnético no regime ressonante, permitindo a determinação exata da direção dos momentos magnéticos, como será mostrado abaixo. Este resultados demonstra a importância do uso de linhas de luz mais intensas com dispositivos de inserção como *wigglers* ou *unduladores* (Cap. 3).

A linha de luz do APS utiliza dois onduladores planos que produzem um intenso feixe de raios-x que passa por dois espelhos, que o filtram e focalizam, em seguida passa por um monocromador duplo cristal de silício que fornece a monocromaticidade do mesmo, com um fluxo de 10^{13} fótons por segundo (ph/s) em uma área de $100 \times 20 \mu\text{m}^2$. A estação experimental é equipada com um difratômetro de seis círculos (utilizado na geometria de quatro círculos) e analisador de polarização. A amostra é resfriada por um criostato de ciclo fechado de He com janelas de Berílio hemisféricas, possibilitando a variação do ângulo azimutal da amostra. A geometria de espalhamento é vertical (polarização incidente σ), de forma que se pode medir a difração magnética nos canais $\sigma - \sigma'$ e $\sigma - \pi'$ (geometria utilizada também no LNLS).

A linha ID20 do ESRF também é dedicada à difração magnética de raios-x. Possui dois onduladores em série e tem uma óptica com dois espelhos e um monocromador com duplo cristal de Silício. O fluxo do feixe focalizado na amostra é similar ao do APS, com tamanho focal de $300 \times 500 \mu\text{m}^2$. As medidas no ESRF foram realizadas na geometria horizontal de espalhamento. Esta linha de luz, possui duas estações experimentais: a primeira similar à descrita para o APS (com difratômetro de oito círculos, criostato e análise de polarização, na geometria de espalhamento vertical), a segunda estação possui um difratômetro posicionado na geometria horizontal movimentando um criomagneto que permite medidas com campo magnético aplicado de até 10 T e temperaturas de até 2 K. As medidas na geometria horizontal (polarização

incidente π , paralela ao plano de difração) permitiram o estudo da difração magnética em canais de polarização complementares às medidas realizadas no APS ($\pi - \sigma'$ e $\pi - \pi'$).

Foram usadas duas amostras com elevada qualidade cristalina (uma em cada experiência). As dimensões dos cristais foram de $\sim 4 \times 3.4 \times 1.5 \text{ mm}^3$ (APS) e $\sim 3 \times 1 \times 0.8 \text{ mm}^3$ (ESRF). Em ambos os casos a amostra foi colocada de maneira a poder explorar a zona cristalográfica $[h,0,l]$ contendo a direção normal à superfície $[0,0,1]$, enquanto a direção tetragonal $[0,1,0]$ fica perpendicular ao plano de espalhamento.

6.3 Resultados

Para determinar a estrutura magnética, o primeiro passo foi a procura sistemática dos picos magnéticos para determinação dos vetores de propagação magnéticos. Com a amostra orientada e resfriada abaixo de $T_N = 14.2 \text{ K}$ [35], fizeram-se varreduras no espaço recíproco ao longo das principais direções cristalográficas. Nas medidas realizadas no APS encontraram-se picos magnéticos com vetor de propagação $(\frac{1}{2},0,0)$. Nas medidas do ESRF, em condições experimentais similares, mas com uma amostra de outro conjunto sintetizado, verificou-se a presença de picos magnéticos com vetor de propagação $(\frac{1}{2},0,0)$ e também foi possível observar picos magnéticos com vetor de propagação $(0,\frac{1}{2},0)$, que foi associado com *twining* magnético da amostra – domínios orientados perpendicularmente entre si.

Os picos satélites observados desaparecem acima de T_N e apresentam um comportamento ressonante característico da difração magnética, deixando claro a sua origem. As intensidades medidas no máximo da ressonância corresponderam a valores em torno de 20000 ph/s no detector permitindo também o estudo dos picos magnéticos em condições não ressonantes (longe das bordas de absorção). Apresentamos a seguir as medidas dos perfis de linha ressonantes obtidos nas bordas de absorção L_2 e L_3 do Sm.

6.3.1 Linha 4-ID-D, APS

Perfis de linha ressonantes do Sm2-1-8

A alta intensidade observada nas condições experimentais do APS e do ESRF permitiram a inserção de um analisador de polarização do feixe difratado, em ambos os casos, e a medida dos perfis de linha ressonantes com separação dos canais de polarização. Este procedimento é muito importante para poder se entender a origem das ressonâncias observadas assim como extrair informações espectroscópicas destes dados.

Na Fig. 6.1 mostramos as intensidades do pico magnético $(\frac{1}{2},0,0)$ em função da energia incidente nos canais de polarização $\sigma - \sigma'$ (círculos fechados) e $\sigma - \pi'$ (círculos abertos) em torno da borda de absorção L_2 do Sm, realizadas no APS. Neste caso, a análise da polarização foi realizada colocando um monocristal de cobre com reflexão (220) no braço detector do difratômetro. Os dados se mostram em escala linear (gráfico principal) e escala logarítmica

(*inset*) – para visualizar melhor a diferença em intensidades dos aumentos ressonantes em cada canal de polarização. Os dados foram corrigidos por absorção (curva contínua em azul no *inset*).

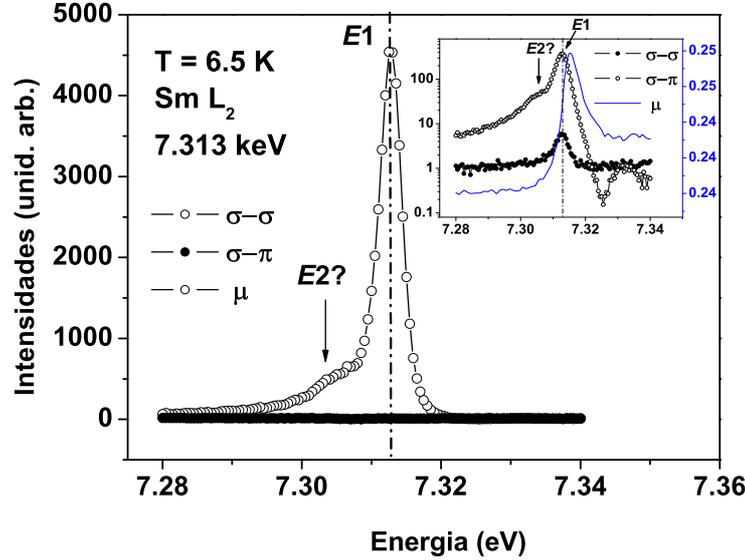


Figura 6.1: Varredura de energia em torno do pico AFM $(\frac{1}{2}, 0, 9)$ em função da polarização do feixe espalhado na borda de absorção L_2 do Sm. [113]

A difração magnética ressonante dipolar gira o plano de polarização do feixe incidente, conseqüentemente o aumento ressonante observado na Fig. 6.1 se encontra completamente no canal girado $\sigma - \pi'$, enquanto que no canal $\sigma - \sigma'$ não se observa sinal magnético ressonante. Uma das maneiras de identificar o caráter da ressonância é observando a energia onde o máximo de intensidade tem lugar. Normalmente, o máximo devido à ressonância dipolar ocorre uns 2-3 eV acima da borda de absorção, enquanto a ressonância quadrupolar aparece alguns eV's antes da borda; isso é o resultado da diferença energética das transições que dão lugar a uma e outra ressonâncias – $E1$: $2p \longleftrightarrow 5d$, $\Delta L = 1$, e $E2$: $2p \longleftrightarrow 4f$, $\Delta L = 2$, L é o número quântico de momento angular orbital. No *inset* podemos ver, mais claramente definido, um pequeno sinal no canal $\sigma - \sigma'$. Dependendo da energia estudada, e no caso em que o cristal analisador não esteja exatamente em um ângulo de Bragg de 45° , o analisador deixa passar uma fração de intensidade da componente mais intensa. Foi assim que identificamos esse pequeno sinal com a fração de feixe com polarização girada que passa pelo analisador no ângulo de 41.5° (chamado de ‘ângulo de Brewster’).

Em torno da borda de absorção L_2 do Sm (7.313 keV), o aumento ressonante $E1$ é duas ordens de grandeza maior que o espalhamento não ressonante (~ 70 vezes); abaixo da ressonância $E1$ aparece uma anomalia no canal $\sigma - \pi'$ ($E \sim 7.309$ keV) que pode estar associada com uma ressonância quadrupolar $E2$: $2p \longleftrightarrow 4f$. No canal $\sigma - \sigma'$ esta anomalia não foi observada ou o sinal é muito fraco para ser detectado.

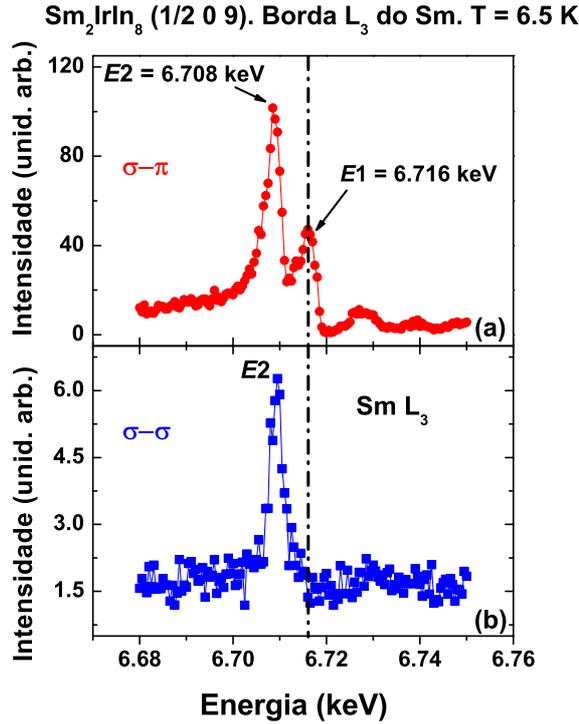


Figura 6.2: Varredura de energia em torno da borda L_3 do Sm na reflexão $(\frac{1}{2}, 0, 9)$. Em ambos os canais de polarização pode ser observado um pico ressonante 8 eV abaixo do pico de ressonância dipolar $E1 = 6.716$ keV. (a) Intensidades no canal $\sigma - \pi'$; (b) intensidades no canal $\sigma - \sigma'$. [113]

Uma análise semelhante foi feita na borda L_3 do Sm (Fig. 6.2). Em (a), no canal $\sigma - \pi'$, observamos dois picos, um deles aparece em $E = 6.716$ keV e o outro, mais intenso, ~ 8 eV abaixo desta energia (em $E = 6.708$ keV). Por outro lado, a Fig. 6.2(b) mostra a dependência com a energia quando sintonizamos o polarímetro no canal $\sigma - \sigma'$. Neste caso, observamos somente um pico em 6.708 keV, coincidente com o pico intenso observado no canal $\sigma - \pi'$. Sabemos que a ressonância dipolar prediz um aumento da intensidade no canal $\sigma - \pi'$ e nenhum sinal no canal $\sigma - \sigma'$; o fato de observarmos um aumento ressonante em $E = 6.708$ keV em ambos os canais de polarização indica claramente a presença de uma ressonância quadrupolar $E2$. Esta observação está de acordo com experimentos em outros compostos de Sm [114, 115] onde se verificou a presença de ressonância quadrupolar de maior intensidade na borda L_3 . A dependência com a polarização da difração magnética ressonante quadrupolar ($E2$) encontra-se explicitamente desenvolvida na Ref. [70]. No entanto vale salientar aqui que ela prevê a existência de intensidades nos dois canais de polarização, diferentemente da ressonância dipolar ($E1$), que prevê somente a contribuição ressonante no canal $\sigma - \pi'$.

A partir desta última observação vemos que a assimetria abaixo da ressonância $E1$ na borda L_2 é conseqüência de uma contribuição quadrupolar significativamente menor em intensidade que na borda L_3 .

As medidas de variação de energia descritas acima caracterizam o magnetismo dos pi-

cos observados com vetor de propagação $\kappa = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ e o caráter da ressonância (dipolar ou quadrupolar) relaciona as propriedades magnéticas às camadas eletrônicas do Sm. Desta forma, a observação dos dois tipos de ressonâncias demonstra a polarização de *spin* dos estados intermediários (níveis $5d$ e $4f$) e a sobreposição espacial destes orbitais. O maior aumento ressonante quadrupolar observado em torno de L_3 , quando comparado à L_2 , indica uma maior sobreposição dos orbitais $2p_{3/2}$ com os orbitais $4f$ do Sm em relação à sobreposição aos orbitais $2p_{1/2}$ com os últimos. De qualquer forma, é interessante agora explorar esta alta intensidade magnética para determinar a estrutura magnética deste composto.

Determinação do fator de estrutura magnético

A partir do vetor de propagação AFM comensurável com a célula química, $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, temos uma célula unitária magnética duplicada ao longo da direção \hat{a} com diminuição da simetria observada na fase não ordenada (tetragonal \rightarrow ortorrômbica). Este resultado é semelhante do observado no composto Gd2-1-8 e diferente do Tb2-1-8 (onde a simetria tetragonal é preservada).

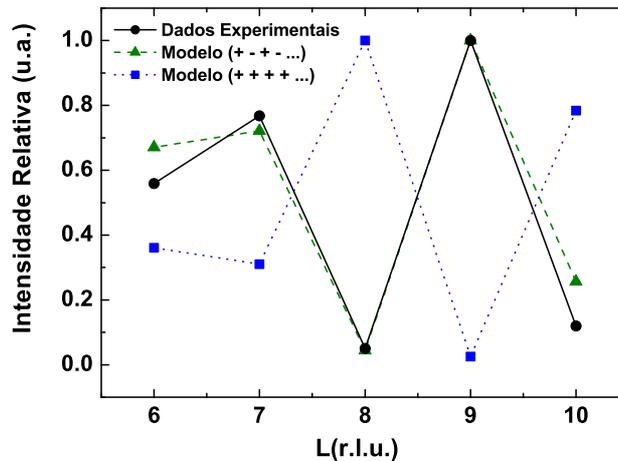


Figura 6.3: Resultados do cálculo do fator de estrutura magnético considerando as possíveis seqüências $(+ + + + \dots)$ e $(+ - + - \dots)$ ao longo de \hat{c} usando diferentes picos satélites $(\frac{1}{2}, 0, l)$. Os cálculos para a seqüência $(+ + + + \dots)$ ajustam os dados experimentais (curva azul). Já o cálculo com a seqüência $(+ - + - \dots)$ ajusta muito bem (curva verde) com os dados das intensidades relativas experimentais.

Para encontrar a estrutura magnética compatível com as intensidades difratadas neste composto, devemos achar o fator de estrutura geométrico que melhor descreve os dados observados. Neste caso, também temos que determinar, como no Tb2-1-8 e Gd2-1-8, o acoplamento magnético dos íons ao longo do eixo c da célula unitária, já que o vetor de propagação κ não determina univocamente a estrutura devido à presença de dois íons magnéticos de Sm^{3+}

por célula magnética. Na Fig. 6.3 mostramos os resultados da avaliação do fator de estrutura (Eq. 4.2) para as duas seqüências possíveis ao longo de c : $(++ ++ ++ \dots)$ e $(+- +- +- \dots)$. Desses resultados podemos identificar o modelo que considera a seqüência $(+- +- +- \dots)$ como aquele que melhor ajusta os dados experimentais (curva verde).

Portanto, a estrutura magnética fica resolvida dessa forma, somente faltando determinar a direção do momento magnético para cada sítio cristalográfico do Sm na célula unitária magnética.

Determinando a direção do momento magnético do Sm

A primeira idéia sobre a direção dos momentos vem das medidas de susceptibilidade magnética deste composto, que sugerem um ordenamento AFM com eixo de fácil magnetização no plano tetragonal ab [35]. As medidas por difração magnética fornecem um resultado independente, mas que deve ser compatível com as observações macroscópicas.

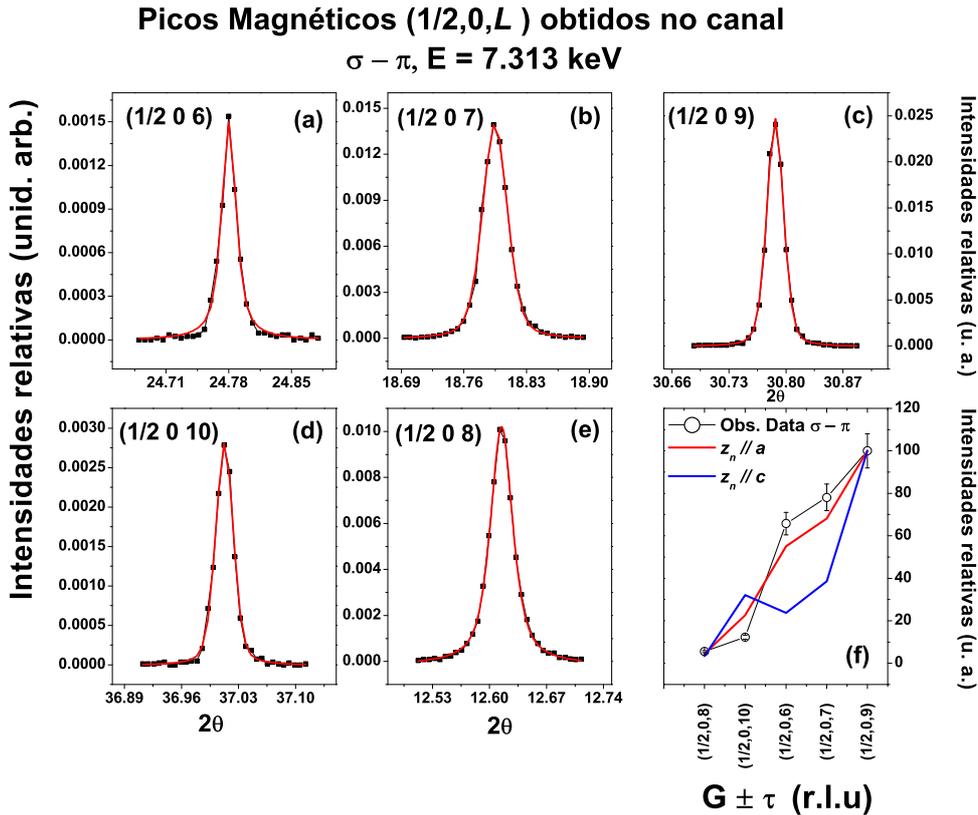


Figura 6.4: Picos magnéticos (a–e) usados no cálculo da direção dos momentos magnéticos a partir da comparação com intensidades calculadas (f) para uma ressonância dipolar (Eq 3.3). As curvas vermelhas representam ajustes numéricos com função Pseudo-Voigt. O modelo que melhor ajusta os dados experimentais é aquele que considera os momentos orientados ao longo da direção \hat{a} ($\pm 20^\circ$ no plano ab). [113]

Utilizamos, em primeiro lugar, o método aplicado à determinação da orientação dos momentos magnéticos nos compostos de Tb e Gd (Caps. 4 e 5). A análise é realizada comparando a intensidade integrada de cinco reflexões magnéticas $(\frac{1}{2}, 0, l)$ (l inteiro) em condições de ressonância dipolar e com analisador de polarização. Para este fim, utilizou-se um cristal analisador de Grafite reflexão (006) cujo ângulo de Bragg na borda L_2 (7.313 keV) era de 49° . Como mostrado na seção anterior, o pico magnético aparecia essencialmente no canal de polarização $\sigma - \pi$.

Os dados experimentais foram então comparados quantitativamente com as intensidades calculadas através do uso da seção transversal dipolar ressonante considerando os fatores geométricos (Lorentz) e as correções de absorção (Eq. 3.3). Das expressões (2.18), a intensidade da difração magnética é proporcional ao produto interno entre os vetores \hat{k}' e \hat{z}_N (que define a direção do momento magnético em relação aos eixos cristalográficos). Em uma primeira etapa, comparamos os dados experimentais obtidos no APS com o resultado calculado considerando \hat{z}_N paralelo à direção \hat{c} ou perpendicular ao mesmo (paralelo ao eixo a). Novamente neste caso, com geometria de espalhamento vertical e a orientação da amostra descrita acima, a seção de choque ressonante dipolar não é sensível à componente do momento magnético ao longo de b (Cap. 2).

O resultado desta análise é mostrado na Fig. 6.4. Nas figuras (a–e) aparecem varreduras $\theta - -2\theta$ em torno dos pontos do espaço recíproco utilizados nesta comparação conjuntamente com os ajustes numéricos usando uma função Pseudo-Voigt. Os valores das áreas embaixo das curvas obtidas desses ajustes são comparados em Fig. 6.4(f) com aqueles calculados assumindo a orientação dos momentos de Sm ao longo de c (dados em azul) e paralelo à direção \hat{a} (curva vermelha). Fica evidente que o resultado que melhor ajusta os dados observados é aquele que assume os momentos magnéticos contidos no plano ab , paralelo à direção \hat{a} (com uma incerteza de $\pm 20^\circ$), indicando que não existe nenhuma componente do momento magnético ao longo de c , consistente com as medidas macroscópicas da Ref. [35].

Medidas de DMRX não ressonante

A elevada intensidade dos sinais obtidos permitiu explorar quantitativamente a possível existência de uma componente do momento magnético ao longo da direção \hat{b} , isto é, o momento não exatamente alinhado com \hat{a} . Esta análise, no caso dipolar ressonante (canal $\sigma - \pi'$), depende da forma em que são obtidas as intensidades integradas e pode conduzir a incertezas na comparação com as intensidades calculadas através da expressão (3.3).

Como saber então se existe realmente uma componente do momento magnético ao longo de b ?

A resposta a esta pergunta foi encontrada ao medirmos os picos de difração magnética no regime não ressonante. Na matriz (2.27) para a amplitude de espalhamento não ressonante, o sinal espalhado é não nulo nos canais $\sigma - \sigma'$ e $\sigma - \pi'$ e ainda se pode perceber que o canal $\sigma - \sigma'$ é sensível à componente S_2 do momento magnético enquanto que o canal $\sigma - \pi'$ é sensível à

componente S_1 (também à componente S_3 , mas como visto nas medidas dipolares ressonantes, esta componente é nula).

A dificuldade experimental em se realizar esta medida consiste em medir o pequeno sinal dos picos magnéticos neste regime. Certamente este tipo de medidas necessita do alto fluxo de fótons de fontes de terceira geração. Nossas medidas no APS permitiram medir os picos magnéticos neste regime com intensidades cem vezes menores do que os picos magnéticos ressonantes. Lembrando que não basta a medida dos picos difratados, mas que é necessário se fazer a análise de polarização do feixe difratado, diminuindo ainda mais a intensidade total espalhada ao passar pelo cristal analisador, com refletividade da ordem de 10%. Não obstante estas dificuldades, foi possível se obter um conjunto de dados experimentais muito importantes.

Na Fig. 6.5 vemos os resultados experimentais das intensidades integradas de cinco reflexões magnéticas realizadas em uma energia de 7.841 keV (longe das bordas de absorção) para o canal $\sigma - \sigma'$. A intensidade encontrada para estes casos indica que existe uma componente não nula do momento magnético ao longo do eixo b . Uma análise quantitativa destes resultados experimentais, bem como dos resultados do canal $\sigma - \pi'$, pode permitir não somente determinar o ângulo do momento magnético no plano ab mas também quantificar o momento magnético orbital (L) e a relação L/S com o momento magnético de $spin$, S . Neste trabalho, centramos a nossa análise na determinação da componente angular do momento magnético no plano ab .

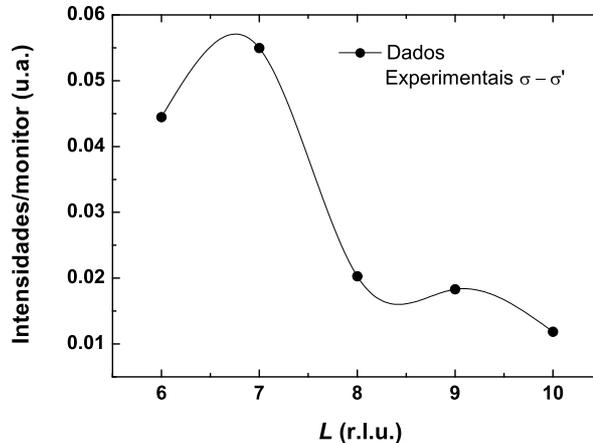


Figura 6.5: Intensidades integradas das reflexões magnéticas $(\frac{1}{2}, 0, l)$ no canal $\sigma - \sigma'$ no regime não ressonante ($E = 7.841$ keV). Este canal de polarização é sensível unicamente à componente do momento magnético de $spin$ ao longo de U_2 (ou do eixo b).

A medida ideal para se obter uma informação completa da estrutura magnética, incluindo a medida da componente do momento magnético orbital L , poderia ser obtida através do estudo de um conjunto de reflexões magnéticas variando o ângulo azimutal para cada reflexão. Esta medida não foi realizada devido à pouca intensidade e ao tempo de feixe disponível neste primeiro experimento no APS. No entanto, a medida de um pico magnético com variação azimutal pôde ser realizada no regime ressonante dipolar, como será descrito a seguir.

Medidas de DMRX ressonante com variação azimutal

Como foi visto até aqui, a determinação precisa da direção do momento magnético é um problema complexo. Os vários canais de polarização da difração magnética fornecem informações diferentes que precisam ser variadas para cada caso a fim de se obter a estrutura magnética do composto em estudo.

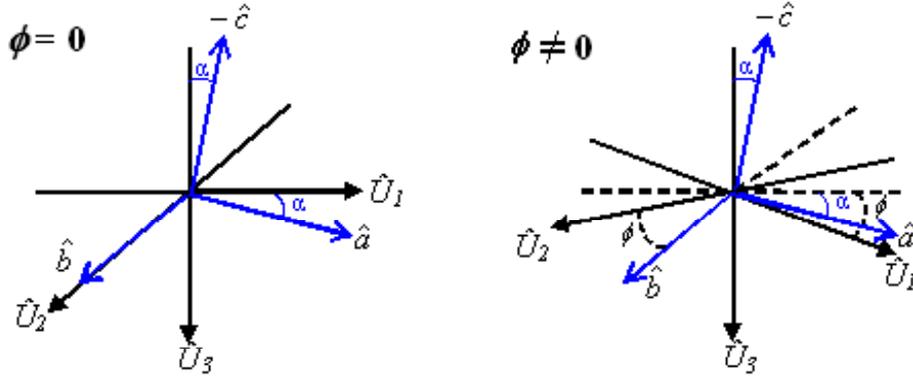


Figura 6.6: Relação entre os sistemas $(\hat{U}_1, \hat{U}_2, \hat{U}_3)$ e $(\hat{a}, \hat{b}, \hat{c})$ quando $\phi = 0^\circ$ (diagrama da esquerda) e $\phi \neq 0^\circ$ (diagrama da direita).

Uma das maneiras recentemente estabelecidas [116] para se realizar esta determinação consiste em medir um pico magnético para vários ângulos azimutais da amostra. No caso de um pico de Bragg de carga, se obteria um valor constante para todos os ângulos azimutais. Porém, devido à sensibilidade da difração magnética com a direção do momento magnético, torna-se muito interessante medir os picos magnéticos em função do ângulo azimutal fazendo-se uma análise da polarização em cada caso.

A sensibilidade da direção do momento magnético na variação azimutal pode ser facilmente entendida. Considerando o sistema de coordenadas acima (diagrama da esquerda na Fig. 6.6, para $\phi = 0$): o canal de polarização $\sigma - \pi'$, no regime ressonante dipolar, somente é sensível à componente a do momento magnético. Porém, quando variamos o azimuth ($\phi \neq 0$), esta componente varia com ϕ (diagrama da direita). Portanto, medindo esta componente para vários ângulos azimutais, pôde-se determinar sem ambigüidade a direção do momento magnético. O máximo de intensidade acontece quando o momento magnético se encontra no plano de difração (alinhado com U_1), e o mínimo tem lugar quando o momento estiver paralelo com U_2 .

Não detalharemos aqui as expressões matemáticas que descrevem quantitativamente estas relações. No entanto, é possível se calcular como seria a variação de intensidade magnética (no caso da difração ressonante dipolar) supondo que o momento magnético está alinhado ao longo do eixo a ou do eixo b ¹. Na Fig. 6.7 mostramos com linha tracejada verde o resultado assumindo $z_N // b$, com linha pontilhada vermelha assumindo $z_N // a$, a curva de ponto azuis

¹As expressões podem ser derivadas usando a Fig. 6.6 e estabelecendo uma relação entre os sistemas coordenados $(\hat{U}_1, \hat{U}_2, \hat{U}_3)$ e $(\hat{a}, \hat{b}, \hat{c})$ (coincidente com a célula magnética), da mesma forma que foi feito no Cap. 3 para a condição assimétrica da Fig. 3.7.

se assumirmos o momento magnético orientado em um ângulo de $\sim 18^\circ$ a partir do eixo a , conjuntamente com as intensidades integradas experimentais (círculos pretos fechados). O resultado que melhor ajusta a variação de intensidade experimental é aquele que considera o momento orientado $\sim 18^\circ$ do eixo a .

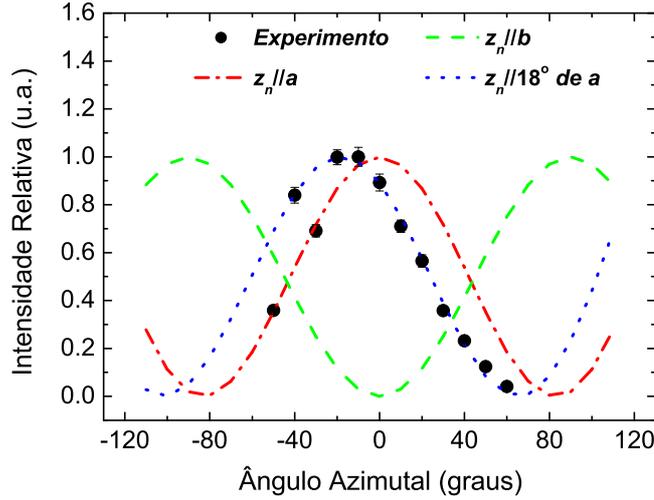


Figura 6.7: Intensidades integradas observadas da reflexão $(\frac{1}{2}, 0, 9)$ para vários ângulos azimutais no regime dipolar ressonante. As linhas tracejadas (vermelhas) mostram as intensidades esperadas com o momento magnético alinhado com o eixo a , linhas pontilhadas (verdes) apresentam as intensidades se o momento fica alinhado com o eixo b e as linhas tracejadas (azul) se o momento forma um ângulo de $\sim 18^\circ$ com o eixo a .

Este resultado é compatível com todos os outros resultados mostrados até agora e indica claramente que o momento magnético está contido no plano ab e possui uma componente ao longo do eixo a maior que a do eixo b , quase colinear com o vetor de propagação AFM $(\frac{1}{2}, 0, 0)$. A precisão na determinação deste ângulo é grande e pode ser estimada como sendo da ordem de $\pm 3^\circ$, este valor é estimado a partir da sensibilidade do ajuste da curva calculada na Fig. 6.7.

Desta forma, podemos resumir os principais resultados obtidos até aqui: a célula unitária magnética do Sm_2IrIn_8 , mostrada na Fig. 6.8, é duplicada ao longo de a com um acoplamento antiparalelo ao longo de c e com um momento magnético formando um ângulo de $\sim 18^\circ$ com o eixo a .

Outra informação importante sobre as propriedades deste composto foi obtida realizando medidas de difração magnética com aplicação de campo magnético externo. Estas medidas foram realizadas na linha ID20 do ESRF.

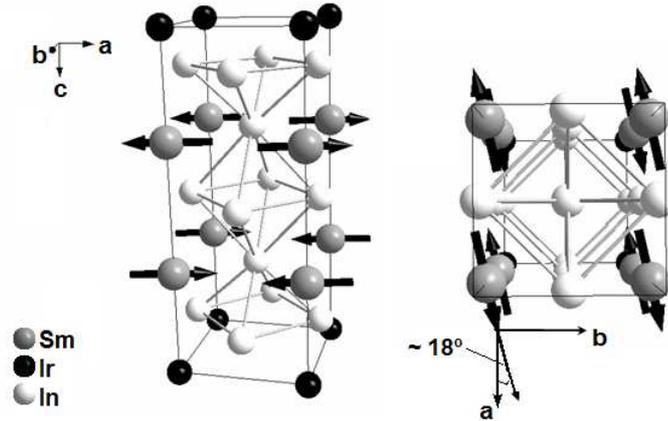


Figura 6.8: Célula magnética mostrando o arranjo dos momentos magnéticos de Sm no Sm_2IrIn_8 de acordo com os resultados das Figs. 6.4, 6.5, 6.7. A figura da esquerda mostra meia célula magnética, enquanto a figura da direita mostra o arranjo olhando somente para o plano ab . [113]

6.3.2 Linha ID-20, ESRF

O objetivo das medidas do ESRF foi estudar as propriedades magnéticas do composto Sm_2IrIn_8 sob a aplicação de um campo magnético externo, bem como os resultados do comportamento da fase ordenada em função da temperatura.²

A linha de luz ID-20 possui um difratômetro na geometria horizontal que permite a aplicação de campos magnéticos de até 10 T na direção vertical. A principal diferença com a geometria vertical do APS (e o LNLS), como comentado acima, está no fato de termos agora a polarização π do feixe incidente, permitindo o estudo da difração magnética nos canais de polarização $\pi - \sigma'$ e $\pi - \pi'$. As medidas foram realizadas com a energia do feixe incidente sintonizada no máximo de aumento ressonante na borda L_2 , ($E = 7.313$ keV). A amostra foi colocada para medir picos de Bragg na zona cristalográfica $[h, 0, l]$ com o eixo a contido no plano de difração (horizontal) e o eixo b paralelo à direção do campo magnético externo, também contido no plano de difração. Foi utilizado um cristal analisador de Au na reflexão (111), com ângulo de Bragg de 46° .

Da matriz 2.18 vemos que a componente $\pi - \pi'$ é sensível à componente do momento magnético ao longo de \hat{U}_2 , que para a geometria de difração utilizada corresponde à componente do momento magnético ao longo de b .

De acordo com a estrutura magnética encontrada para o Sm_2IrIn_8 , espera-se, a campo zero, a formação de domínios antiferromagnéticos com orientação relativa dos momentos (mudando de paralela para antiparalela) ao longo de uma dada direção (\hat{a} ou \hat{b}) entre os domínios. Este efeito foi observado experimentalmente através de reflexões do tipo $(1/2, 0, l)$ e $(0, 1/2, l)$. Nosso estudo da evolução da estrutura magnética e os domínios em função do campo magnético entre 0 – 10 T ao longo de uma das direções planares (paralelo à \hat{b} , no caso) revelou (Fig. 6.9) que:

²Do ponto de vista do objetivo central desta tese, a estrutura magnética do Sm_2IrIn_8 ficou completamente determinada nas experiências desenvolvidas no APS. Os resultados obtidos no ESRF confirmaram os mesmos e acrescentaram, de forma geral, conhecimento sobre a física deste composto.

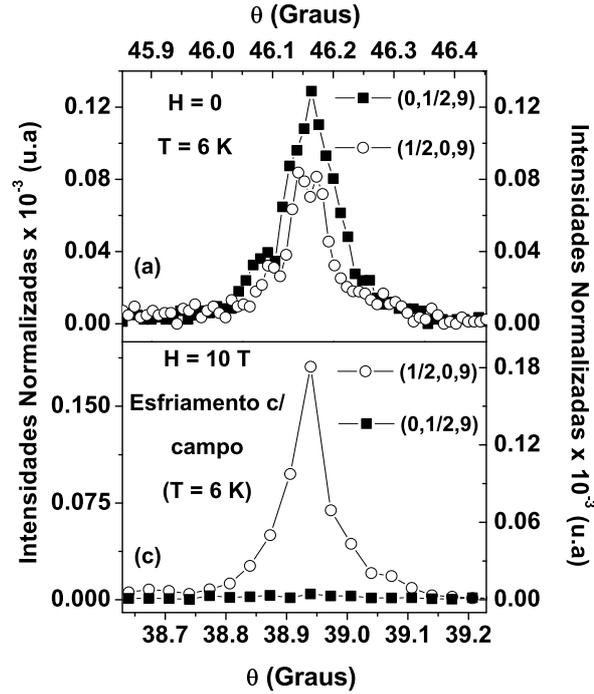


Figura 6.9: Evolução das intensidades integradas com a aplicação de campo magnético ao longo da direção \hat{b} nos picos $(1/2,0,9)$ e $(0,1/2,9)$ através de varreduras transversais (θ). (a) Campo $H = 0$ com $T = 6$ K, (c) Esfriamento com campo $H = 10$ T entre $T = 16$ K e 6 K. [113]

(a) a campo zero ($T = 6$ K) as intensidades das reflexões $(1/2,0,9)$ [círculos abertos] e $(0,1/2,9)$ [quadrados fechados] são comparáveis; a intensidade do pico $(1/2,0,9)$ é aproximadamente 66% a do $(0,1/2,9)$. Após o resfriamento com campo (*field-cooling*) de 10 T entre 16 – 6 K, as intensidades do pico $(0,1/2,9)$ desaparecem completamente [Fig. 6.9(b)]. Este resultado dá-se devido ao efeito do campo magnético sobre os momentos desordenados na fase paramagnética, o qual persiste na fase ordenada favorecendo a orientação de *spins* ao longo do eixo b (direção de aplicação do campo).

Após o resultado acima, medimos as componentes $\pi - \pi'$ e $\pi - \sigma'$ das intensidades de vários picos magnéticos para a determinação da direção dos momentos magnéticos. Na Fig. 6.10 mostramos os resultados de intensidades integradas observadas dos picos magnéticos $(-\frac{1}{2},0,l)$ para seis reflexões nos canais de polarização $\pi - \pi'$ (a) e $\pi - \sigma'$ (b). São apresentados também os valores calculados considerando uma componente do momento magnético ao longo de \hat{b} [Fig. 6.10(a)] e \hat{a} [Fig. 6.10(b)]. Percebe-se que o ajuste dos dados experimentais é muito bom em ambos os casos.

Este resultado é compatível com a presença de componentes do vetor momento magnético ao longo dos dois eixos a e b . Uma análise quantitativa destes dados permite determinar o valor do ângulo que o momento magnético faz com relação aos eixos cristalográficos no plano tetragonal.

Esta análise foi realizada utilizando a relação das intensidades experimentais dos canais

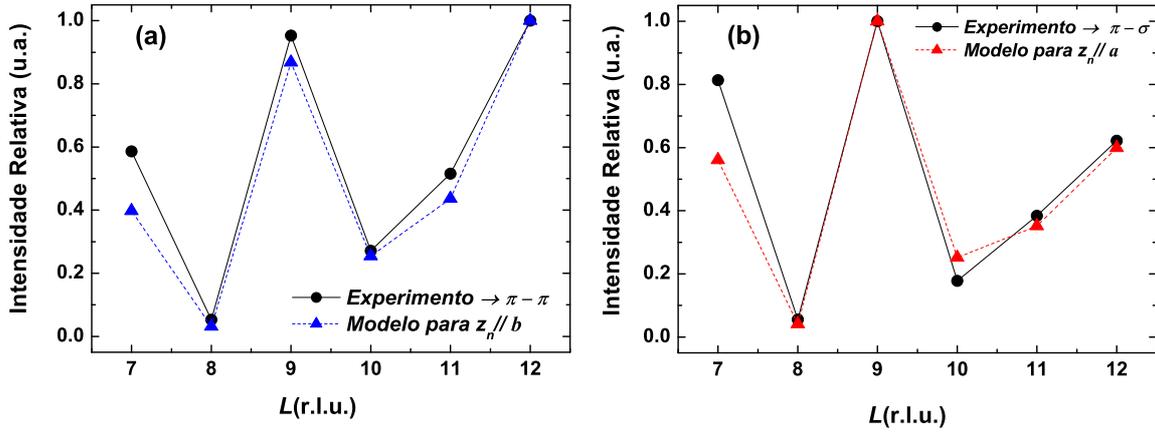


Figura 6.10: (a) Intensidades observadas (círculos pretos) e calculadas (triângulos azuis) assumindo a componente do momento magnético paralela à direção \hat{b} para as reflexões $(-\frac{1}{2}, 0, l)$ no canal de polarização $\pi - \pi'$. (b) Intensidades integradas observadas (círculos pretos) e calculadas (triângulos vermelhos) assumindo a componente do momento magnético paralela à direção \hat{a} para as reflexões $(-\frac{1}{2}, 0, l)$ no canal de polarização $\pi - \sigma'$.

$\pi - \pi'$ e $\pi - \sigma'$ ($\frac{I_{\pi\pi'}}{I_{\pi\sigma'}}$), a qual é proporcional à tangente do ângulo η que o momento faz com o eixo a , por meio da relação:

$$\tan^2(\eta) = \frac{I_{\pi\pi'} (\cos(\theta)\cos(\alpha) + \text{sen}(\theta)\text{sen}(\alpha))^2}{I_{\pi\sigma'} \text{sen}^2(2\theta)} \quad (6.1)$$

O resultado desta análise é mostrado na Fig. 6.11, onde colocamos os valores das intensidades $I_{\pi\pi'}$ e $I_{\pi\sigma'}$ em uma escala absoluta de contagens por segundo e no *inset* calculamos o ângulo η para cada uma das seis reflexões medidas. O resultado mostra que o ângulo encontrado foi de $40^\circ \pm 2^\circ$ para todas as reflexões.

Transição de fase do Sm218

Na Fig. 6.12 mostramos as intensidades integradas do pico $(0, \frac{1}{2}, 9)$ em função da temperatura, desde 3 K até 16 K, antes da aplicação do resfriamento com campo na amostra.

As medidas das intensidades integradas mostradas são o resultado de ajustes numéricos de uma função Lorentziana quadrada nas varreduras transversais do pico magnético $(0, \frac{1}{2} \pm \delta, 9)$ (varreduras K do espaço recíproco com $\delta = 0.03$ r.l.u.). Podemos observar na Fig. 6.12(a) que quando o sistema é aquecido (símbolos fechados) entre 3 - 16 K as intensidades decrescem gradualmente com o aumento da temperatura, até desaparecerem para $T > T_N = 14.25$ K (linha vertical tracejada), como esperado. Por outro lado, quando o sistema é resfriado (círculos abertos) desde 16 K até ~ 10 K as intensidades são recuperadas novamente abaixo do mesmo valor de T que no regime de aquecimento. Na Fig. 6.12(a) pôde-se verificar também que o decrescimento brusco das intensidades em $T \approx 13.7$ K é consistente com o comportamento de

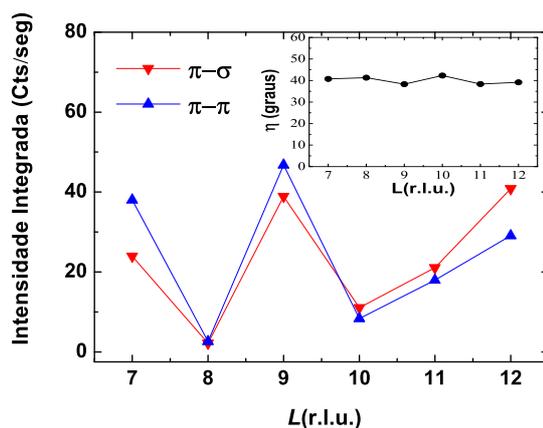


Figura 6.11: Intensidades integradas das reflexões $(-\frac{1}{2}, 0, l)$ nos canais de polarização $\pi - \sigma'$ e $\pi - \pi'$ para a determinação do ângulo η do momento magnético no plano ab .

uma transição de primeira ordem (observado nas medidas de calor específico [35]). Devido à forma desta curva não é possível extrair, através do ajuste numérico, os parâmetros de ordem β e T_N ; este último é estimado a partir do total desaparecimento das intensidades acima de 14.25 K.

Na Fig. 6.12(b) mostramos os valores do FWHM, provenientes do mesmo ajuste numérico em (a). Os resultados são mostrados em unidades da distância interplanar d (Å) e os valores apresentam-se aproximadamente constantes, da ordem de 0.0002 (Å), na região da fase ordenada de baixa temperatura. Quanto mais próximos de T_N , a perda das correlações de longo alcance determina o alargamento dos picos magnéticos (*inset*). A perda da correlação é comprovada na Fig. 6.12(c) através da evolução do comprimento de correlação ξ como o inverso do FWHM em cada temperatura estudada; ao longo da direção \mathbf{b}^* do espaço recíproco, a correlação AFM é da ordem de ~ 450 nm (aproximadamente umas 500 células magnéticas) e, na região próxima de T_N , este comprimento decresce na medida que nos aproximamos mais de T_N (*inset*) até chegar em ~ 150 nm em T_N . Não foi possível encontrar correlações abaixo deste valor, dentro da resolução do experimento. Além do mais, não foi encontrado espalhamento crítico acima de T_N que indique a presença de mais de uma escala de comprimento de correlação em torno da transição.

6.4 Discussão dos resultados

Continuando com a idéia de entendermos a evolução das propriedades magnéticas dentro da família, mais um composto tetragonal da família $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$ foi estudado por DMRX neste capítulo. O Sm_2IrIn_8 se ordena antiferromagneticamente com vetor de propagação $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, e com o momento magnético contido no plano ab , abaixo de $T_N = 14.25$ K. Estes resultados foram vastamente estudados por várias técnicas experimentais que somente puderam ser utilizadas

graças a realização das medidas na linha de luz 4-ID-D do APS e na linha ID20 do ESRF. A estrutura magnética encontrada é ilustrada na Fig. 6.8.

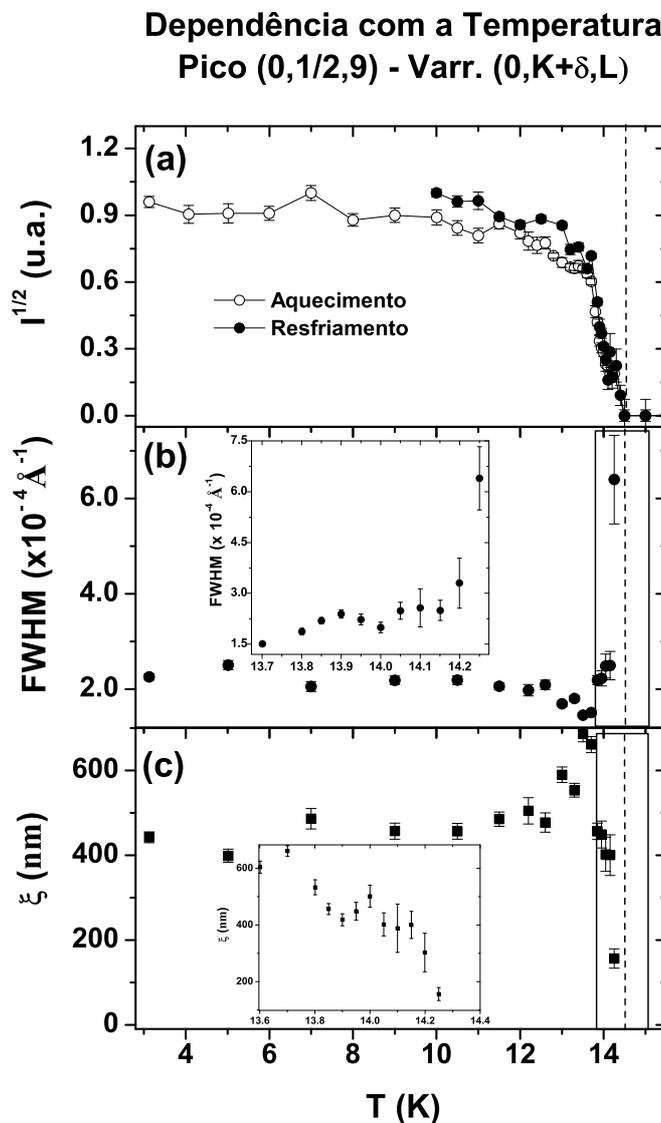


Figura 6.12: (a): Intensidades integradas do pico magnético $(0, \frac{1}{2}, 9)$ em função da temperatura, na borda L_2 do Sm; (b): larguras à meia altura (FWHM) em função de T , calculadas dos ajustes numéricos (veja texto). Os valores do FWHM são consistentes com um comprimento de correlação de longo alcance (c) da ordem de ~ 500 nm na fase ordenada, e que diminui para ~ 150 nm na região da transição.

Certamente, todas as implicações destes resultados ainda não foram exploradas, mas podemos resumir as principais propriedades elucidadas. Em primeiro lugar, o Sm_2IrIn_8 é o único composto, dentro da família $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$, que apresenta uma transição de fase descontínua, ou de primeira ordem, claramente definida nas medidas de calor específico (Ref. [35]). As medidas realizadas em função da temperatura demonstram claramente o comportamento típico de uma transição de primeira ordem em $T_N = 14.2$ K. Esta temperatura de ordenamento no

Sm_2IrIn_8 é menor que a T_N do composto cúbico SmIn_3 , que é consistente com o esquema geral dos efeitos de CEF nesta família [16, 46].

Podemos conjecturar que a transição de primeira ordem é o resultado de uma transição magnetoelástica em T_N [48]. O composto cúbico SmIn_3 apresenta um quarteto Γ_8 como estado fundamental de CEF e possui um momento de quadrupolo intrínseco que produz interações adicionais que ordenam os quadrupolos elétricos [28, 29, 33]. No caso do Sm2-1-8, a inserção de duas camadas de SmIn_3 ao longo de c separa o quarteto Γ_8 em dois dubletos e o novo esquema de CEF, conjuntamente com a função de onda, podem modificar tanto as interações bilineares quanto quadrupolares (modificando, pela sua vez, o balanço das duas interações) e afetando T_N – ou a natureza dos efeitos magnetoelásticos. Este efeito tem sido observado previamente no DySb [117], onde tanto a temperatura de ordenamento dipolar (T_N) quanto a dos quadrupolos (T_Q) têm lugar no mesmo valor, fato que sugere uma estrutura magnética “nascida” das interações quadrupolares, as quais são responsáveis pela existência da transição de primeira ordem que induz uma transição estrutural para simetrias mais baixas (como tetragonal-ortorrômbica) [118, 119].

No entanto, estudos de difração de raios-x de alta resolução, a campo zero, no Sm_2IrIn_8 [48] (não mostrados) não revelaram a existência de uma distorção magnetoelástica em T_N e a explicação pode estar relacionada com a presença dos domínios AFM quando o material é resfriado em campo zero. Atualmente, estão em andamento novos estudos de medidas dos parâmetros da rede em função da temperatura quando se resfria com campo aplicado para tentar confirmar, ou não, a idéia de uma transição estrutural induzida pelo magnetismo neste composto dando origem a uma transição de primeira ordem.

Dessa forma, resulta interessante questionar o papel do momento magnético orbital e a possível presença de anisotropias na distribuição de carga no plano (talvez responsáveis pelos ordenamentos quadrupolares vistos no SmIn_3) e a influência do campo cristalino no balanço de todas estas interações.

A partir das medidas do perfil de energia é também importante salientar o fato que o composto tetragonal Sm_2IrIn_8 apresenta uma transição quadrupolar $E2$ ($2p \leftarrow 4f$) – mais intensa na curva de varredura de energia da borda L_3 , mas aparentemente também presente na borda L_2 . A ressonância quadrupolar é uma assinatura do papel essencial do magnetismo $4f$ do Sm^{3+} e é compatível com medidas em outros compostos com Sm [99, 115], onde se sugere que a contribuição quadrupolar ao sinal ressonante da borda L_2 pode ser até 4 vezes menor que na borda L_3 . Este fato também é consistente com o resultado de Watson *et al.* [120] na borda L_3 em um cristal puro de Sm, e no complexo diagrama de fases magnético do composto cúbico SmIn_3 [33, 34] da família sob estudo neste trabalho.

A diferença observada entre a direção de orientação dos momentos magnéticos no plano ab (formando um ângulo mais próximo do eixo a do que do eixo b , quase colinear com o vetor de propagação), determinada das medidas no APS ($\sim 18^\circ$), e as obtidas nas experiências do ESRF ($\sim 40^\circ$), pode ser facilmente entendida considerando que no ESRF a aplicação de um

resfriamento com campo aplicado de 10 T (*field cooling*) força os momentos a se orientarem na direção do campo (paralelo à direção \hat{b}). Porém, o fato de não termos conseguido alinhar completamente os momentos magnéticos de ambas sub-redes de magnetização na direção do campo pode, em parte, ser entendido pelo pequeno valor do momento magnético do Sm (em torno de $0.6 \mu_B$). Por outro lado, os efeitos de campo cristalino (determinados pelos parâmetros da hamiltoniana H_{CEF} , B_l^m em 2.2) devem determinar a orientação preferencial dos momentos no plano, nessa direção. Neste sentido, torna-se importante também determinar a componente do momento magnético orbital, incluindo sua orientação, assim como o seu acoplamento ao momento magnético de *spin*, pois pode introduzir anisotropias dentro do plano que venham explicar a estrutura magnética determinada aqui.

Por último, dentro do contexto da influência de um esquema de efeitos de campo cristalino na determinação das propriedades e estruturas magnéticas nesta família, a queda no valor de T_N no Sm2-1-8 com relação ao composto cúbico SmIn_3 ($T_N \sim 16$ K, [90]) de aproximadamente 13% é justificada pela orientação dos momentos magnéticos no plano tetragonal ab , consistente com os resultados do modelo de campo médio da Ref. [16] (Apênd. A) e com a existência do eixo de fácil magnetização no plano ab sugerido pelas medidas macroscópicas ([35]).

Conclusões Gerais

A motivação inicial deste trabalho derivou das surpreendentes propriedades físicas dos compostos intermetálicos da família $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$ ($R = \text{La} - \text{Tb}$; $M = \text{Rh}, \text{Ir}$; $m = 1, 2$; $n = 0, 1$), descoberta a começos desta década e onde os membros mais destacados, com $R = \text{Ce}$, têm apresentado fenômenos relacionados com efeito Kondo, supercondutividade não convencional, ordenamentos magnéticos complexos, comportamento *non-Fermi-Liquid*, e a ocorrência de pontos críticos quânticos.

A partir da motivação acima, e considerando que a origem da supercondutividade não convencional nos compostos com Ce tem sido associada às flutuações magnéticas na fronteira de supressão do magnetismo, este trabalho foi centrado no estudo das estruturas magnéticas de seis (06) compostos isoestruturais com os de Ce utilizando a técnica de Difração Magnética de raios-x (DMRX). Os estudos dos compostos Gd_2IrIn_8 , GdRhIn_5 , GdIn_3 , TbRhIn_5 e Tb_2RhIn_8 representam resultados inéditos no entendimento da evolução do magnetismo em compostos onde o efeito Kondo não existe, e é o primeiro estudo deste tipo desenvolvido no síncrotron brasileiro (LNLS). Da mesma forma, foram usadas as fontes de luz síncrotron de terceira geração do ESRF e APS para a determinação da estrutura magnética no composto tetragonal Sm_2IrIn_8 . Os resultados destes estudos estiveram sempre associados com aqueles obtidos usando-se outras técnicas experimentais, como: difração convencional de Raios-x, Susceptibilidade DC ($\chi(H, T)$), Calor Específico ($C_p(T)$) e Resistividade elétrica ($\rho(T)$).

Os compostos com $R = \text{Tb}$ foram sintetizados e caracterizados, pela primeira vez, neste trabalho.

De forma geral, através de nosso estudo procuramos consolidar a idéia de que efeitos de campo cristalino podem ser fundamentais na determinação das propriedades magnéticas destes

materiais e, inclusive, para os compostos de Ce.

A determinação da estrutura magnética dos materiais intermetálicos inéditos de TbRhIn₅ e Tb₂RhIn₈ (Cap. 4) revelou ordenamentos AFM abaixo de $T < 47$ K. Dentro da fase ordenada ($T < T_N$) as estruturas magnéticas são comensuráveis com a estrutura da célula química, com vetores de propagação AFM $\tau = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $\varsigma = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ para o Tb1-1-5 e Tb2-1-8, respectivamente; não foram observadas fases adicionais abaixo de T_N e os momentos magnéticos nos sítios do íon R^{3+} se orientam ao longo do eixo c tetragonal para o Tb1-1-5 e provavelmente também para o Tb2-1-8 (sob estudo).

O estudo por DMRX dos compostos com Gd e Sm (Caps. 5, 6 e Apênd. C): Gd₂IrIn₈, GdRhIn₅, GdIn₃ e Sm₂IrIn₈, mostrou que as estruturas magnéticas são comensuráveis e com vetores de propagação AFM $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ e $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, respectivamente. A orientação dos momentos magnéticos tem lugar no plano ab - e ao longo de uma das direções cúbicas equivalentes $[1, 0, 0]$ no GdIn₃. Particularidades de cada estrutura magnética foram discutidas amplamente em cada um desses capítulos. Além da contribuição à idéia geral da influência dos efeitos de CEF no magnetismo em toda a série, destacou-se o espalhamento crítico, com dois comprimentos de correlação AFM, observados acima de T_N no Gd2-1-8; assim também, resultou interessante o caso do Sm2-1-8, com a observação de ressonância quadrupolar E_2 (de maior intensidade que a dipolar) e o efeito do resfriamento com campo magnético na estrutura magnética e a distribuição de domínios AFM.

Por outro lado, como complemento de nossas observações experimentais, ficou demonstrado, através de um modelo de campo médio das interações magnéticas nestes compostos (Apênd. A e Cap. 4), que os efeitos de CEF são determinantes na temperatura de ordenamento T_N e nas anisotropias magnetocristalinas que controlam as propriedades magnéticas. T_N aumenta nos compostos tetragonais com $R = \text{Tb, Nd}$ [30] com relação aos cúbicos $R\text{In}_3$, e os momentos magnéticos orientados ao longo do eixo c , e diminui nos compostos onde $R = \text{Ce, Sm}$, cujos momentos se orientam no plano. Quando $R = \text{Gd}$ (efeitos CEF não são relevantes) T_N é aproximadamente igual (muda $\sim 8\%$ do valor no cúbico, [35]) e os momentos se ordenam no plano ab .

A anisotropia no comportamento magnético macroscópico dos compostos com $R = \text{Ce, Nd, Sm e Gd}$ [30, 35, 121], conjuntamente com os resultados deste trabalho [45, 46, 113] quando $R = \text{Tb}$, claramente indicam que o CEF desempenha um papel importante na formação dos estados ordenados nesta família. Uma possível extrapolação especulativa dos nossos resultados em relação às propriedades observadas nos compostos com $R = \text{Ce}$ poder-se-ia que os mecanismos de frustração aqui discutidos, induzidos pelo CEF, combinados como o efeito Kondo e a forte hibridização com a banda de condução, podem provocar fortes flutuações magnéticas no plano ab , determinando o aparecimento da supercondutividade não-convencional observada nestes compostos.

Finalmente, queremos enfatizar a fundamental importância que a técnica de Difração Magnética de Raios-x teve sobre o presente estudo e seu potencial uso na caracterização de

compostos como os aqui estudados, com base em íons magnéticos de terra rara. A técnica oferece a vantagem sobre a tradicional difração de nêutrons de permitir o estudo de compostos com elementos altamente absorvedores de nêutrons (o caso dos Cap. 5, Apênd. C e o Cap. 6 com compostos de Gd e Sm, respectivamente), e de utilizar amostras monocristalinas muito pequenas de elevada qualidade cristalina. É possível determinar a direção dos momentos magnéticos de cada sub-rede de magnetização utilizando vários métodos: através da comparação de intensidades magnéticas calculadas, em condição (ou não) de ressonância dipolar ou quadrupolar¹, através da análise azimutal das intensidades magnéticas em torno de um dado vetor \mathbf{Q} no regime ressonante, ou também com análise de polarização. Por outro lado, a DMRX apresenta grande especificidade ao elemento químico, que resulta muito interessante no caso de sistemas magnéticos com diferentes íons magnéticos, pois os sinais provenientes de cada átomo espalhador podem ser separados sintonizando a energia do fóton incidente na borda de absorção característica de cada elemento. Por fim, salientamos a alta resolução que pode ser alcançada em fontes de radiação síncrotron, que permite a investigação do comportamento das estruturas magnéticas em uma escala de comprimentos maior à oferecida pelas técnicas com nêutrons (caso do Gd₂-1-8 deste trabalho). [75]

¹Neste trabalho não foi realizada esta comparação na ressonância quadrupolar, do Sm₂IrIn₈ por exemplo; mas, a variação das intensidades magnéticas em função do vetor \mathbf{Q} neste regime também pode ser usada na determinação da direção dos momentos [70]. Um exemplo disto pode ser encontrado na Ref. [99].

Simulação do magnetismo $4f$ através de um modelo de campo médio

Sendo que o estado fundamental de multiplete $4f$ das terras raras é determinado pelo campo elétrico cristalino, um passo importante no entendimento das propriedades magnéticas é a determinação dos parâmetros de CEF (Eq. 2.2). Com essa finalidade foi desenvolvido o modelo de campo médio da Ref. [16]. A idéia do mesmo é descrever o magnetismo dos íons $4f$ dentro desta série através do uso da hamiltoniana (combinação das Eqs. 2.1 e 2.2):

$$H = H_{RKKY} + H_{CEF} = -K_{R-R} \sum_{i,l,i>l} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_l + \sum_i \left(\sum_{n=2,4,6} B_n^0 O_n^0(\mathbf{J}_i) + \sum_{n=4,6} B_n^4 O_n^4(\mathbf{J}_i) \right), \quad (\text{A.1})$$

onde, $K_{R-R} > 0$ representa uma interação de troca AFM (Fig. A.1) entre íons vizinhos de terra rara R , que simula a interação RKKY efetiva de uma forma simples; assim, o efeito pode ser computado calculando-se a média dos efeitos dos primeiros vizinhos:

$$J_i \cdot J_l \sim J \cdot \langle J \rangle$$

Os operadores de Stevens, $O_l^0(\mathbf{J}_i)$, são funções do momento angular J (expressões 2.3 - 2.7). $O_2^0(\mathbf{J}_i)$ favorece a orientação dos momentos magnéticos no plano tetragonal ab se o parâmetro $B_2^0 > 0$, ou na direção do eixo c se $B_2^0 < 0$ (Fig. 1.6). Mostramos aqui os resultados do modelo com o uso dos termos de segunda, quarta e sexta ordem (no caso de CEF cúbico, somente termos de quarta e sexta ordem [57, 58] são necessários dentro da hamiltoniana).

A Fig. A.2 apresenta os resultados do modelo considerando um CEF tetragonal quando B_2^0

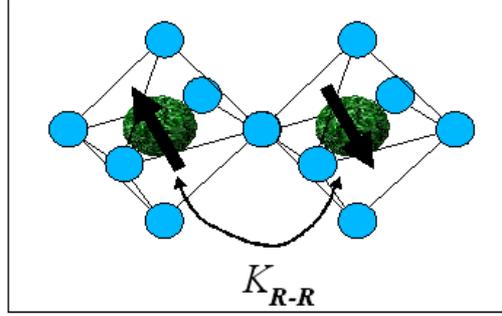


Figura A.1: Interação de troca AFM efetiva entre os íons R^{3+} , com o parâmetro K_{R-R} , simulando uma interação RKKY. Para isto, o produto interno $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_l$ pode ser aproximado como um campo médio efetivo de todos os íons vizinhos no íon i , da forma $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_l \sim \mathbf{J} \cdot \langle \mathbf{J} \rangle$.

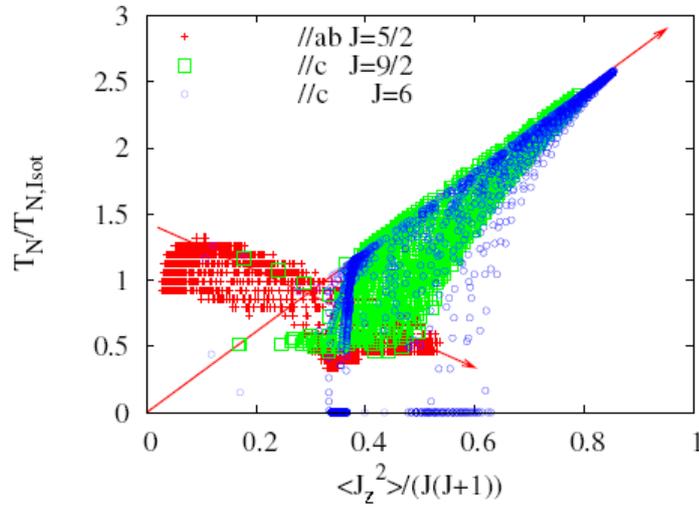


Figura A.2: Valores de T_N normalizada ($T_{N,\text{isotrópica}} = K_{R-R}J(J+1)/3$) em função das flutuações magnéticas ao longo do eixo c , $\langle J_z^2 \rangle (T_N)/J(J+1)$, considerando diferentes valores dos parâmetros de CEF. Quando $J = 5/2$, o sistema tende a se ordenar no plano tetragonal ab com parâmetros de CEF em um intervalo de valores que inclui aqueles obtidos na Ref. [39]. Quando $J = 9/2, 6$ (Nd e Tb, respectivamente), os momentos tendem a se alinhar ao longo do eixo c . As setas indicam “a tendência” no alinhamento AFM em cada caso de acordo com os resultados considerando uma dada direção. [16]

é variado aleatoriamente para diferentes J (B_0^4, B_4^4, B_0^6 e B_4^6 fixos). T_N muda significativamente quando os momentos magnéticos interagem com o CEF. No CeRhIn_5 , por exemplo, onde os momentos magnéticos R se ordenam no plano ab [24], se mudamos os parâmetros de CEF procurando aumentar as flutuações magnéticas, em baixas temperaturas, ao longo do eixo c , T_N diminui ~ 0.5 vezes o valor de T_N do composto cúbico (consistente com os resultados prévios para este composto [22, 24]). Por outro lado, se escolhermos o NdRhIn_5 ou TbRhIn_5 como exemplo ($J = 9/2$ e $J = 6$, respectivamente), no qual os momentos magnéticos apontam na direção c , T_N é aumentada pelo mesmo efeito; nestes casos, T_N pode aumentar em um fator de até mais de 2 vezes o valor de T_N do cúbico dependendo dos parâmetros de CEF

e os valores do termo de flutuação magnética $\langle J_z^2 \rangle (T_N) / J(J + 1)$. Estes resultados apontam também os efeitos de CEF como o mecanismo determinante no comportamento de T_N ao longo desta família.

Espalhamento Magnético de Raios-x

Na segunda metade do século XX, variadas descrições quânticas acertadas do processo da interação elétron-fóton foram feitas (Refs. [63, 76]). Descrevemos aqui, de forma condensada e abrindo mais os passos da dedução, o formalismo da Ref. [63] para discutirmos os termos da seção eficaz de espalhamento e quais deles dão lugar ao espalhamento magnético ressonante, processo responsável pelos principais resultados deste trabalho.

O hamiltoniano para elétrons num campo eletromagnético quantizado, considerando a contribuição da densidade de *spin* é dado por:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_j \frac{1}{2m_e} (\mathbf{P}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j))^2 + \sum_{ij} V(r_{ij}) - \frac{e\hbar}{2mc} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) - \\
 & - \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j) \times (\mathbf{P}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)) + \sum_{\mathbf{k}\epsilon} \hbar\omega_{\mathbf{k}} (C_{\mathbf{k}\epsilon}^+ C_{\mathbf{k}\epsilon} + \frac{1}{2}), \quad (\text{B.1})
 \end{aligned}$$

onde $\frac{1}{2m_e} (\mathbf{P}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j))^2$ descreve a energia cinética do sistema elétron-fóton, com \mathbf{P}_j e \mathbf{r}_j sendo o momento e a coordenada do elétron j , respectivamente. O termo $\sum_{ij} V(r_{ij})$ representa a interação coulombiana entre os elétrons e entre os elétrons e o núcleo; $\mathbf{s}_j \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$ é o termo do efeito Zeeman, isto é, a energia devido à interação entre o *spin* do elétron e o campo magnético \mathbf{B} da onda incidente; $\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j) \times (\mathbf{P}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j))$ representa a interação *spin*-órbita; $\hbar\omega_{\mathbf{k}} (C_{\mathbf{k}\epsilon}^+ C_{\mathbf{k}\epsilon} + \frac{1}{2})$ é a energia do campo eletromagnético, em função dos operadores criação e destruição dos estados do fóton.

O potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ é linear nos operadores criação $C_{\mathbf{k}\epsilon}^+$ e destruição $C_{\mathbf{k}\epsilon}$, [122]

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\epsilon} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} \left[\epsilon(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}\epsilon} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} + \epsilon^*(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}\epsilon}^+ e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)} \right], \quad (\text{B.2})$$

com V sendo o volume de quantização; $\epsilon(\mathbf{k})$ é o vetor de polarização unitário para uma onda \mathbf{k} . Da quantização do campo de radiação clássica se extrai a condição de transversalidade das ondas, isto é: $\mathbf{k} \cdot \epsilon = 0$, quer dizer que os vetores de polarização são perpendiculares à direção de propagação da onda.

O processo de espalhamento de um feixe de raios-x por um sólido pode ser visto como a combinação dos processos de absorção (destruição) e emissão (criação) de um fóton. Assim, para termos espalhamento, os termos lineares em $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ não contribuem e somente a expansão deles até segunda ordem produziria o mesmo; já os termos quadráticos em (B.2) não precisam ser expandidos. Conseqüentemente, para descrever o processo de espalhamento utiliza-se teoria de perturbações até segunda ordem para os termos lineares em $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ e de primeira ordem para os quadráticos.

Por outro lado, o termo de interação *spin*-órbita, com $\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}(\vec{r})}{\partial t}$, sendo ϕ o potencial coulombiano escalar entre os elétrons, é da ordem de $\sim (v/c)^2$ (pequeno), daí que, se expandirmos (B.2) desprezando os termos lineares em $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ (que não causam espalhamento) e termos da ordem $\sim (v/c)^2$, obtemos:

$$\begin{aligned} & \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j) \times \left(\mathbf{P}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right) \longrightarrow \\ & \longrightarrow \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \left(\sum_j \mathbf{s}_j \cdot (-\nabla\phi_j \times \mathbf{P}_j) + \frac{e}{c^2} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \left(\partial_t [\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)] \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right) \right), \quad (\text{B.3}) \end{aligned}$$

tendo ficado somente com os termos quadráticos em $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ e os que não dependem dele (i.e. $\mathbf{s}_j \cdot (-\nabla\phi_j \times \mathbf{P}_j)$). Na Eq. B.3, o termo $\mathbf{s}_j \cdot (-\nabla\phi_j \times \mathbf{P}_j)$ está diretamente relacionado com o acoplamento *spin*-órbita e o termo $\mathbf{s}_j \cdot \left(\partial_t [\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)] \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)$ tem a ver com espalhamento somente devido à densidade de *spin*.

Dessa forma, a hamiltoniana (B.1) pode ser reescrita como:

$$H = H_0 + H_R + H', \quad (\text{B.4})$$

com,

$$H_0 = \sum_j \frac{1}{2m_e} \mathbf{P}_j^2 + \sum_{ij} V(r_{ij}) + \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot (-\nabla\phi_j \times \mathbf{P}_j) \quad (\text{B.5})$$

$$H_R = \sum_{\mathbf{k}\epsilon} \hbar\omega_{\mathbf{k}}(C_{\mathbf{k}\epsilon}^+ C_{\mathbf{k}\epsilon} + \frac{1}{2}) \quad (\text{B.6})$$

$$\begin{aligned} H' &= \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j (\mathbf{A}(\mathbf{r}_j))^2 - \frac{e}{mc} \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{P}_j - \frac{e}{mc} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot (\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)) - \\ &\quad - \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \frac{e^2}{c^2} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot (-\nabla\phi_j \times \mathbf{P}_j) + \frac{e}{c^2} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \left(\partial_t [\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)] \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right) \equiv \\ &\equiv H'_1 + H'_2 + H'_3 + H'_4, \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

nesta separação dos termos da hamiltoniana, H' , H'_1 e H'_4 são quadráticos em $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$ enquanto que H'_2 e H'_3 são lineares. A seção diferencial de espalhamento é calculada então assumindo primeiramente que o sólido encontra-se em um estado $|a\rangle$, autoestado de H_0 com energia E_a recebe um fóton. A partir daqui, calcula-se a probabilidade de transição induzida pelo H' (interação) até um estado $|b\rangle$ do sólido com o fóton no estado $|k'\epsilon'\rangle$ através da “Regra de Ouro de Fermi” até segunda ordem:

$$\wp = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle b | H' | a \rangle + \sum_n \frac{\langle b | H' | n \rangle \langle n | H' | a \rangle}{E_a - E_n} \right|, \quad (\text{B.8})$$

com $|n\rangle$ representando estados intermédios excitados. Como somente H'_1 e H'_4 contribuem aos termos em primeira ordem e H'_2 e H'_3 aos de segunda ordem,

$$\begin{aligned} \wp &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle b; \mathbf{k}', \epsilon' | H'_1 + H'_4 | a; \mathbf{k}, \epsilon \rangle + \sum_n \frac{\langle b; \mathbf{k}', \epsilon' | H'_2 + H'_3 | n \rangle \langle n | H'_2 + H'_3 | a; \mathbf{k}, \epsilon \rangle}{E_a + \hbar\omega_{\mathbf{k}} - E_n} \right|^2 \\ &\quad \cdot \delta(E_a - E_b + \hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'}), \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Assim, para obtermos a seção transversal de espalhamento, temos que dividir a probabilidade de transição pelo fluxo incidente (já que inicialmente consideramos a interação do sólido com UM fóton) e multiplicar pela densidade de estados final. Isto é,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \wp \cdot \frac{\rho(E_f)}{I_0} \quad (\text{B.10})$$

A densidade de estados final (estados acessíveis ao fóton da interação) se define como:

$$\rho(E_f) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega_{\mathbf{k}'}^2}{\hbar c^3}$$

e $I_0 = c/V$ é o fluxo incidente.

Neste ponto, podem se assumir 3 regimes, dependendo da frequência dos estados com vetores de onda \mathbf{k} e \mathbf{k}' :

- $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_{\mathbf{k}'}$, espalhamento elástico.
- $\omega_{\mathbf{k}} \cong \omega_{\mathbf{k}'}$, espalhamento levemente inelástico.
- $\omega_{\mathbf{k}} \cong \omega_{\mathbf{k}'} \gg \frac{E_a - E_n}{\hbar}$. Neste caso, o processo é levemente inelástico e a energia incidente fica longe da diferença em energia entre os estados inicial e intermédio; este regime se conhece como “não ressonante”.

Se considerarmos o caso geral de espalhamento levemente inelástico¹, e substituimos as expressões de H'_1 , H'_2 , H'_3 e H'_4 em (B.9), e em seguida em (B.10), obtemos a seção transversal total de espalhamento devido à interação elétron-fóton considerando as densidades de magnetização:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{a \rightarrow b, \epsilon \rightarrow \epsilon'} &= \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left| \langle b | \sum_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \epsilon' \cdot \epsilon - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle b | \sum_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{s}_j | a \rangle \epsilon' \times \epsilon \right. \\ &+ \frac{\hbar^2}{m} \sum_n \sum_{ij} \frac{\langle b | \left(\frac{\epsilon' \cdot \mathbf{P}_i}{\hbar} - i(\mathbf{k}' \times \epsilon') \cdot \mathbf{s}_i \right) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i} | n \rangle \langle n | \left(\frac{\epsilon \cdot \mathbf{P}_j}{\hbar} - i(\mathbf{k} \times \epsilon) \cdot \mathbf{s}_j \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle}{E_a - E_n + \hbar\omega_{\mathbf{k}} - i\Gamma/2} \\ &+ \frac{\hbar^2}{m} \sum_n \sum_{ij} \frac{\langle b | \left(\frac{\epsilon \cdot \mathbf{P}_j}{\hbar} + i(\mathbf{k} \times \epsilon) \cdot \mathbf{s}_j \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | n \rangle \langle n | \left(\frac{\epsilon' \cdot \mathbf{P}_i}{\hbar} - i(\mathbf{k}' \times \epsilon') \cdot \mathbf{s}_i \right) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle}{E_a - E_n - \hbar\omega_{\mathbf{k}}} \left. \right|^2 \\ &\times \delta(E_a + \hbar\omega_{\mathbf{k}} - E_b - \hbar\omega_{\mathbf{k}'}), \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

O primeiro termo dentro do módulo em (B.11) representa a transformada de Fourier da densidade de carga, i.e. o espalhamento Thomson, onde $\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ é o vetor de espalhamento (momento transferido). O segundo termo, representa a transformada de Fourier da densidade de magnetização. O terceiro e quarto termos representam, respectivamente, o espalhamento ressonante com a emissão de um fóton antes e depois da absorção do fóton incidente. E_c no terceiro termo é a energia do estado excitado $|c\rangle$, Γ é a largura da ressonância (regime $\omega_{\mathbf{k}} \cong \omega_{\mathbf{k}'} \approx \frac{E_a - E_n}{\hbar}$); Γ está relacionado com o tempo de vida finito τ do estado excitado através de $\Gamma \cdot \tau \approx \hbar$. Assumimos neste trabalho que o processo de espalhamento é elástico, isto é, $\omega_{\mathbf{k}} \equiv \omega_{\mathbf{k}'}$, e os estados eletrônicos inicial e final são idênticos ($|a\rangle \equiv |b\rangle$). Conseqüentemente,

¹Este caso considera diferentes estados intermédios excitados $|n\rangle$, definidos pelos Diagramas de Feynman para a interação elétron-fóton, diferentemente do espalhamento elástico, onde $|a\rangle \equiv |b\rangle$.

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right) &= \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left| \langle a | \sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} | a \rangle \boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon} - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle a | \sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \mathbf{s}_j | a \rangle \boldsymbol{\epsilon}' \times \boldsymbol{\epsilon} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\hbar^2}{m} \sum_n \frac{\langle a | O^+(\mathbf{k}', \boldsymbol{\epsilon}') | n \rangle \langle n | O(\mathbf{k}, \boldsymbol{\epsilon}) | a \rangle}{E_a - E_n + \hbar\omega_{\mathbf{k}} - i\Gamma/2} \right|^2, \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

onde $O(\mathbf{k}, \boldsymbol{\epsilon})$ é o operador de interação ressonante, definido como,

$$O(\mathbf{k}, \boldsymbol{\epsilon}) = \sum_j \left(\frac{\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{P}_j}{\hbar} - i(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{s}_j \right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}, \quad (\text{B.13})$$

com \mathbf{P}_j , \mathbf{s}_j e \mathbf{r}_j sendo, respectivamente, o momento, o *spin*, e a coordenada do elétron j .

DMRX no GdIn_3

Os resultados dos experimentos de DMRX ressonante no composto cúbico GdIn_3 foram obtidos na linha XRD2 do LNLS. O objetivo neste caso foi avaliar a evolução da estrutura magnética em função da dimensionalidade através da comparação com os resultados obtidos nos compostos tetragonais (Cap. 5). Um monocristal de GdIn_3 foi polido mecanicamente perpendicular aos planos equivalentes $(1\ 0\ 0)$. Foram coletadas medidas de difração magnética ressonante em ambas as bordas de absorção L_2 e L_3 do Gd^{3+} . Apresentamos os resultados da determinação da estrutura magnética a partir da comparação das intensidades integradas de nove reflexões satélites do tipo $(h, k, l) \pm (1/2, 1/2, 0)$ com intensidades calculadas (Tabela C.1).

Tabela C.1: Comparação das intensidades integradas calculadas e observadas para o GdIn_3 seguindo a expressão para ressonância dipolar (Expressão 3.2). [111]

(h, k, l)	I_{OBS}	$m//a$	$m//b$	$m//c$
$(3/2, 1/2, 3)$	38(1)	100	53	45
$(-3/2, 1/2, 3)$	41(1)	100	53	45
$(-1/2, -1/2, 2)$	2.1(1)	1.1	100	1.9
$(-1/2, 1/2, 3)$	51(2)	12	58	50
$(-1/2, -1/2, 3)$	21(1)	4	87	17
$(1/2, 1/2, 3)$	52(2)	12	58	50
$(1/2, -1/2, 3)$	19(1)	4	87	17
$(-1/2, 1/2, 4)$	79(2)	10	41	70
$(-1/2, 3/2, 4)$	100	14	15	100

O vetor de propagação observado, $(1/2, 1/2, 0)$, conjuntamente com os resultados mostrados na Tabela C.1 - que demonstram o alinhamento dos momentos ao longo do eixo c - permitem

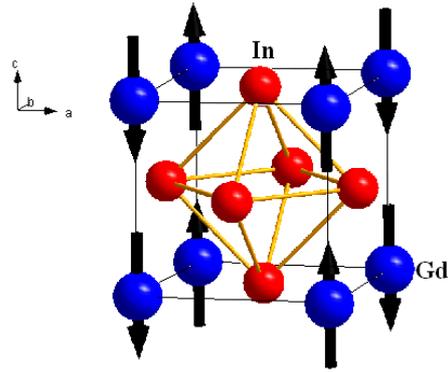


Figura C.1: Célula magnética do composto cúbico GdIn_3 mostrando a orientação dos momentos magnéticos de acordo com os resultados da Tabela C.1. Ref. [111]

estabelecer a célula unitária magnética do GdIn_3 na Fig. C.1.

Outros resultados interessantes neste composto foram obtidos recentemente e submetidos para publicação [111].

Publicações decorrentes desta tese

1. *Magnetic structure of Sm_2IrIn_8 determined by x-ray resonant magnetic scattering.* C. Adriano, **R. Lora-Serrano**, C. Giles, F. de Bergevin, J. C. Lang, G. Srajer, J. G. S. Duque, C. Mazzoli, L. Paolasini, and P. G. Pagliuso, Phys. Rev. **B** 76 104515 (2007).
2. *First order magnetic transition and Magnetoelastic effects in Sm_2IrIn_8 .* **R. Lora-Serrano**, V. F. Correa, C. Adriano, C. Giles, J. G. S. Duque, E. Granado, P. G. Pagliuso, T. P. Murphy, E. C. Palm, S.W. Tozer, A. H. Lacerda and J. L. Sarrao, Physica **B** (no prelo).
3. *Interface Delocalization and Buried Modulated Phase in the Extraordinary First-Order Magnetic Transition of $GdIn_3$.* A. Malachias, E. Granado, **R. Lora-Serrano**, and P. G. Pagliuso. (Submitted to Phys. Rev. Lett.).
4. *Magnetic structure and enhanced T_N of the rare-earth intermetallic compound $TbRhIn_5$: Experiments and mean-field model.* **R. Lora-Serrano**, C. Giles, D. J. Garcia, E. Granado, E. Miranda, O. Agüero, L. Mendonça-Ferreira, J. G. S. Duque, and P. G. Pagliuso, Phys. Rev. **B**, 74, 214404 (2006).
5. *Evolution of the magnetic properties and magnetic structures along the R_mMIn_{3m+2} ($R = Ce, Nd, Gd, Tb$; $M = Rh, Ir$ and $m = 1,2$) series of intermetallic compounds.* P. G. Pagliuso, D. J. Garcia, E. Miranda, E. Granado, **R. Lora-Serrano**, C. Giles, J. G. S. Duque, R. R. Urbano, C. Rettori, J. D. Thompson, M. F. Hundley, and J. L. Sarrao, J. Appl. Phys **99** 08P703 (2006).
6. *Structurally tuned magnetic properties of $Tb_mRh_nIn_{3m+2n}$ ($m = 1,2$; $n = 0,1$) intermetallic antiferromagnets.* **R. Lora-Serrano**, L. Mendonça Ferreira, D. J. Garcia, E. Miranda, C. Giles, J. G. S. Duque, E. Granado, and P. G. Pagliuso, Physica **B** **384**, 326-328 (2006).
7. *Magnetic structure and critical behavior of $GdRhIn_5$: Resonant x-ray diffraction and*

renormalization group analysis. E. Granado, B. Uchoa, A. Malachias, **R. Lora-Serrano**, P. G. Pagliuso and H. Westfahl Jr. Phys. Rev. **B**, 74, 214428 (2006).

8. *Magnetic structure and fluctuations of Gd_2IrIn_8 : A resonant x-ray diffraction study.* E. Granado, P. G. Pagliuso, C. Giles, **R. Lora-Serrano**, F. Yokaichiya, J. L. Sarrao, Phys. Rev. **B** 69, 144411 (2004).

Referências Bibliográficas

- [1] H. Hegger, C. Petrovic, E. G. Moshopoulou, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4986 (2000).
- [2] C. Petrovic, R. Movshovich, M. Jaime, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, and J. D. Thompson, *Europhys. Lett.* **53**, 354 (2001).
- [3] C. Petrovic, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, R. Movshovich, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, and P. Monthoux, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, L337 (2001).
- [4] P. G. Pagliuso, C. Petrovic, R. Movshovich, D. Hall, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **64**, 100503(R) (2001).
- [5] P. G. Pagliuso, R. Movshovich, A. D. Bianchi, M. Nicklas, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, and Z. Fisk, *Physica B* **312-313**, 129 (2002).
- [6] E. G. Moshopoulou, Z. Fisk, J. L. Sarrao, and J. Thompson, *J. Solid State Chem.* **158**, 25 (2001).
- [7] D. L. Martin, *Phys. Rev. B* **8**, 5357 (1973).
- [8] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [9] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001).
- [10] R. Movshovich, M. Jaime, J. D. Thompson, C. Petrovic, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, and J. L. Sarrao, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5152 (2001).
- [11] T. Moriya and K. Ueda, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1299 (2003).

- [12] E. D. Bauer, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, L. A. Morales, F. Wastin, J. Rebizant, J. C. Griveau, P. Javorsky, P. Boulet, E. Colineau, et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147005 (2004).
- [13] T. Takeuchi, T. Inoue, K. Sugiyama, D. Aoki, Y. Tokiwa, Y. Haga, K. Kindo, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn* **70**, 877 (2001).
- [14] U. Alver, R. G. Goodrich, N. Harrison, D. W. Hall, E. C. Palm, T. P. Murphy, S. W. Tozer, P. G. Pagliuso, N. O. Moreno, J. L. Sarrao, et al., *Phys. Rev. B* **64**, 180402(R) (2001).
- [15] V. F. Correa, L. Tung, S. M. Hollen, P. G. Pagliuso, N. O. Moreno, J. C. Lashley, J. L. Sarrao, and A. H. Lacerda, *Phys. Rev. B* **69**, 174424 (2004).
- [16] P. G. Pagliuso, D. J. Garcia, E. Miranda, E. Granado, R. Lora-Serrano, C. Giles, J. G. S. Duque, R. R. Urbano, C. Rettori, J. D. Thompson, et al., *J. Appl. Phys.* **99**, 08P703 (2006).
- [17] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Brooks/Cole, Florence, KY 41022-6904, 1976), pp. 657-659.
- [18] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [19] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys. (Japan)* **16**, 45 (1956).
- [20] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [21] E. Granado, B. Uchoa, A. Malachias, R. Lora-Serrano, P. G. Pagliuso, and H. W. Jr., *Phys. Rev. B* **74**, 214428 (2006).
- [22] W. Bao, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, and J. W. Lynn, *Phys. Rev. B* **64**, 020401(R) (2001).
- [23] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich, *Nature* **394**, 39 (1998).
- [24] Wei Bao, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, J. W. Lynn, and R. W. Erwin, *Phys. Rev. B* **62**, R14621 (2000); *ibid.* **63**, 219901 (E) (2001); *ibid.* **67**, 219901 (E) (2001).
- [25] P. G. de Gennes, *J. Physique.* **23**, 510 (1962).
- [26] J. Jensen and A. R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism* (Oxford University Press, NY, 1991).
- [27] K. H. J. Buschow, H. W. de Wijn, and A. M. van Diepen, *J. Chem. Phys.* **50**, 137 (1969).

- [28] M. Amara, R. M. Galéra, P. Morin, T. Verez, and P. Burlet, *J. Magn. Magn. Mater.* **130**, 127 (1994); M. Amara, R. M. Galéra, P. Morin, J. Voiron, and P. Burlet, *ibid.* **131**, 402 (1994); M. Amara *et al.*, *ibid.* **140-144**, 1157 (1994).
- [29] A. Czopnik, J. Kowalewski, and M. Hackemer, *Phys. Status Solidi A* **127**, 243 (1991).
- [30] P. G. Pagliuso, J. D. Thompson, M. F. Hundley, and J. L. Sarrao, *Phys. Rev. B* **62**, 12266 (2000).
- [31] S. Chang, P. Pagliuso, W. Bao, J. Gardner, I. Swainson, J. Sarrao, and H. Nakotte, *Phys. Rev. B* **66**, 132417 (2002).
- [32] T. Tsuchida and W. E. Wallace, *J. Chem. Phys.* **43**, 3811 (1965).
- [33] M. Kasaya, B. Liu, M. Sera, T. Kasuya, D. Endoh, T. Goto, and F. Fujimura, *J. Magn. Magn. Mater.* **52**, 289 (1985).
- [34] D. Endoh, T. Goto, A. Tamaki, B. Liu, M. Kasaya, T. Fujimura, and T. Kasuya, *J. Phys. Soc. Jpn* **58**, 940 (1989).
- [35] P. G. Pagliuso, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **63**, 054426 (2001).
- [36] P. G. Pagliuso, N. O. Moreno, N. J. Curro, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, and Z. Fisk, *Physica B* **320**, 370 (2002).
- [37] S. Nakatsuji, S. Yeo, L. Balicas, Z. Fisk, P. Schlottmann, P. G. Pagliuso, N. O. Moreno, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 106402 (2002).
- [38] N. J. Curro, B. Simovic, P. C. Hammel, P. G. Pagliuso, G. B. Martins, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* **64**, 180514(R) (2001).
- [39] A. D. Christianson, E. D. Bauer, J. M. Lawrence, P. S. Riseborough, N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, E. A. Goremychkin, F. R. Trouw, *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 134505 (2004).
- [40] J. Crangle, *Phys. Lett.* **48A**, 370 (1974).
- [41] Z. Kletowski, P. Slawinski, and C. Czopnik, *Solid State Comm.* **80**, 981 (1991).
- [42] A. Czopnik, F. R. de Boer, P. A. Veenhuizen, B. Gren, and B. Stalinski, *Physica B* **167**, 49 (1990).
- [43] R. M. Galéra, M. Amara, P. Morin, and P. Burlet, *J. Phys.:Condens. Matter* **10**, 3883 (1998).

- [44] Z. Fisk and J. P. Remeika, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gshneidner and L. Eyring (Elsevier, North-Holland, 1989), vol. 12, p. 53.
- [45] R. Lora-Serrano, L. M. Ferreira, D. J. Garcia, E. Miranda, C. Giles, J. G. S. Duque, E. Granado, and P. G. Pagliuso, *Physica B* **384(1-2)**, 326 (2006).
- [46] R. Lora-Serrano, C. Giles, D. J. Garcia, E. Granado, E. Miranda, O. Agüero, L. M. Ferreira, J. G. S. Duque, and P. G. Pagliuso, *Phys. Rev. B* **74**, 214404 (2006).
- [47] E. Granado, P. G. Pagliuso, C. Giles, R. Lora-Serrano, F. Yokaichiya, and J. L. Sarrao, *Phys. Rev. B* **69**, 144411 (2004).
- [48] R. Lora-Serrano, V. F. Correa, C. Adriano, C. Giles, J. G. S. Duque, E. Granado, P. G. Pagliuso, T. P. Murphy, E. C. Palm, S.W. Tozer, A. H. Lacerda and J. L. Sarrao, *Aceito para publicação em Physica B*.
- [49] S. H. Liu, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gshneidner and L. Eyring (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1978).
- [50] D. R. Noakes and G. K. Shenoy, *Phys. Lett.* **91A**, 35 (1982).
- [51] D. Gibbs, G. Grübel, D. R. Harshman, E. D. Isaacs, D. B. McWhan, D. Mills, and C. Vettier, *Phys. Rev. B* **43**, 5663 (1991).
- [52] D. Gibbs, D. R. Harshman, E. D. Isaacs, D. B. McWhan, D. Mills, and C. Vettier, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1241 (1988).
- [53] M. Tinkham, *Group theory and Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, 1964).
- [54] R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer Series on Solid-State Sciences, Vol. 46, Springer, Berlin (1983).
- [55] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. Lon.* **A65** (1952).
- [56] B. Bleaney and K. W. H. Stevens, *Rept. Prog. Phys.* **16**, 108 (1953).
- [57] K. R. Lea, M. J. M. Leask, and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1381 (1962).
- [58] M. T. Hutchings, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1964).
- [59] P. M. Platzman and N. Tzoar, *Phys. Rev. B* **2**, 3556 (1970).
- [60] F. de Bergevin and M. Brunel, *Phys. Lett.* **39A**, 141 (1972).
- [61] F. de Bergevin and M. Brunel, *Acta Crystallog. Sect. A* **37**, 314 (1981).

- [62] F. de Bergevin and M. Brunel, *Acta Crystallog. Sect. A* **37**, 324 (1981).
- [63] M. Blume, *J. Appl. Phys.* **57(1)**, 3615 (1985).
- [64] K. Namikawa, M. A. T. Nakajima, and H. Kawata, *J. Phys. Soc. (Japan)* **54**, 4099 (1985).
- [65] D. Gibbs, D. E. Moncton, K. L. D'Amico, J. Bohr, and B. H. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 234 (1985).
- [66] C. Vettier, D. B. M. Whan, E. M. Gyorgy, J. Kwo, B. M. Buntschuh, and B. W. Batterman, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 757 (1986).
- [67] W. Neubeck, C. Vettier, K. B. Lee, and F. de Bergevin, *Phys. Rev. B* **60**, R9912 (1999).
- [68] C. Vettier, *J. of Electron Spectrosc. and Rel. Phenom.* **117-118**, 113 (2001).
- [69] J. P. Hannon, G. T. Trammel, M. Blume, and D. Gibbs, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1245 (1988).
- [70] J. P. Hill and D. F. McMorrow, *Acta Crystallogr.* **A52**, 236 (1996).
- [71] J. P. Hill, C. C. Kao, and D. F. McMorrow, *Phys. Rev. B* **55**, 8662 (1997).
- [72] Th. Brückel, *Magnetic X-Ray and Polarised Neutron Scattering*, Palestra e Notas de aula no "2nd Joint INFM-ICTP School on Magnetic Properties of Condensed Matter investigated by Neutron Scattering and Synchrotron Radiation Techniques", ICTP Trieste, Italy, 2003.
- [73] P. Carra, *X-ray Absorption and Scattering*, Palestra e Notas de aula no "2nd Joint INFM-ICTP School on Magnetic Properties of Condensed Matter investigated by Neutron Scattering and Synchrotron Radiation Techniques", ICTP Trieste, Italy, 2003.
- [74] M. Blume, in *Resonant Anomalous X-ray Scattering. Theory and Applications*, edited by G. Materlik, C. J. Sparks, and K. Fischer (Elsevier Science B. V., North-Holland, 1994), p. 495.
- [75] S. W. Lovesey and S. P. Collings, *X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials* (Oxford Science, Oxford, 1996).
- [76] M. Blume and D. Gibbs, *Phys. Rev. B* **37**, 1779 (1988).
- [77] G. T. Trammel, *Phys. Rev.* **92**, 1387 (1953).
- [78] L. Néel, *Ann. Phys.* **17**, 64 (1932).
- [79] C. G. Shull and J. S. Smart, *Phys. Rev.* **79**, 1256 (1949).

- [80] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter* (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- [81] J. Bohr, D. Gibbs, D. E. Moncton, and K. L. D'Amico, *Physica* **140a**, 349 (1986).
- [82] J. Stremper, T. Brückel, W. Caliebe, A. Vernes, H. Ebert, W. Prandl, and J. Schneider, *Eur. Phys. J.* **B14**, 63 (2000).
- [83] S. Ferrer, P. Fajardo, F. de Bergevin, J. Alvarez, X. Torrelles, H. A. van der Vegt, and V. H. Etgens, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 747 (1996).
- [84] G. M. Watson, D. Gibbs, G. H. Lander, B. D. Gaulin, L. E. Berman, H. Matzke, and W. Ellis, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 751 (1996).
- [85] D. Hupfeld, O. H. Seeck, J. Voigt, J. Bos, K. Fischer, and T. Brückel, *Europhys. Lett.* **59**, 284 (2002).
- [86] T. P. A. Hase, B. D. Fulthorpe, S. B. Wilkins, B. K. Tanner, C. H. Marrows, and B. J. Hickey, *J. Magn Magn. Mat.* **226**, 1717 (2001).
- [87] G. van der Laan, E. Dudzik, S. P. Collins, S. S. Dhesi, H. A. Dürr, M. Belakhovsky, K. Chesnel, A. Marty, Y. Samson, and B. Gilles, *Physica B* **283**, 171 (2000).
- [88] G. van der Laan, *Synchr. Rad. News* **12(3)** 5 (1999); *ibid* **14** (5), 32 (2001).
- [89] P. C. Canfield and Z. Fisk, *Philos. Mag. B* **56**, (1992).
- [90] Y. Kalychak, *J. Alloys Compd.* **291**, 80 (1999).
- [91] Os detalhes do estudo por difração de raios-x do composto tipo AuCu₃ podem ser encontrados, por exemplo, na base de dados PDF-2 (Powder Diffraction Files) com o número 351357 (Ref. J. Cannon *et al.*, Brigham Young Univ., Provo, UT, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1983)).
- [92] J. S. Hwang, K. J. Lin, and C. Tien, *Rev. of Sci. Instr.* **68**, 74 (1997).
- [93] G. R. Stewart, *Rev. of Sci. Instr.* **54**, 1 (1983).
- [94] Uma descrição básica deste sistema pode ser encontrada no sítio *web* da Quantum Design: <http://www.qdusa.com/pdf/brochures/heat.pdf>.
- [95] F. Yokaichiya, *Estudo de ordenamento multipolar elétrico em Holmio por difração de raios-x*, Tese de Doutorado, UNICAMP/2003.
- [96] C. Giles, F. Yokaichiya, S. W. Kycia, L. C. Sampaio, D. C. Ardiles-Saravia, M. K. K. Franco, and R. T. Neuenschwander, *J. Synchrotron Rad.* **10**, 430 (2003).

- [97] W. R. Busing and H. A. Levy, *Acta Cryst.* **22**, 457 (1967).
- [98] B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1956), p. 133.
- [99] C. Detlefs, A. H. M. Z. Islam, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, J. P. Hill, and D. Gibbs, *Phys. Rev. B* **55**, R680 (1997).
- [100] G. Evans and R. F. Pettifer, *J. Appl. Cryst.* **34**, 82 (2001).
- [101] P. Pfalzer, J.-P. Urbach, M. Klemm, S. Horn, M. L. denBoer, A. I. Frenkel, and J. P. Kirkland, *Phys. Rev. B* **60**, 9335 (1999).
- [102] K. Dumesnil, A. Stunault, P. Mangin, C. Vettier, D. Wermeille, N. Bernhoeft, S. Langridge, C. Dufour, and G. Marchal, *Phys. Rev. B* **58**, 3172 (1998).
- [103] D. Wermeille, *Magnetic x-ray and neutron scattering from UPd₂Si₂*, PhD. Thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne/1998.
- [104] Z. Fisk, B. T. Matthias, and E. Corenzwit, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **64**, 1151 (1969).
- [105] M. B. Maple, J. Wittig, and K. S. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1375 (1969).
- [106] R. S. Kumar, A. L. Cornelius, and J. L. Sarrao, *Phys. Rev. B* **70**, 214526 (2004).
- [107] J. A. Blanco, D. Gignoux, and D. Schmitt, *Z. Phys. B. Condensed Matter* **89**, 343 (1992).
- [108] J. A. Blanco, D. Gignoux, and D. Schmitt, *Phys. Rev. B* **45**, 2529(R) (1992).
- [109] A. R. Ball, D. Gignoux, D. Schmitt, and F. Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **47**, 11887 (1993).
- [110] M. F. Collins, *Magnetic Critical Scattering* (Oxford University Press, UK, 1989).
- [111] A. Malachias, E. Granado, R. Lora-Serrano, and P. G. Pagliuso, *Interface Delocalization and Buried Modulated Phase in the Extraordinary First-Order Magnetic Transition of GdIn₃*. Submetido à *Phys. Rev. Lett.*
- [112] T. R. Thurston, G. Helgesen, D. Gibbs, J. P. Hill, B. D. Gaulin, and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3151 (1993); M. Gehring, K. Hirota, C. F. Majkrzak, and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1087 (1993); G. M. Watson, B. D. Gaulin, D. Gibbs, T. R. Thurston, P. J. Simpson, S. M. Shapiro, G. H. Lander, Hj. Matzke, S. Wang, and M. Dudley, *Phys. Rev. B* **53**, 686 (1996); N. Sato, N. Aso, K. Hirota, T. Komatsubara, Y. Endoh, S. M. Shapiro, G. H. Lander and K. Kakurai, *Phys. Rev. B* **53**, 14043 (1996).
- [113] C. Adriano, R. Lora-Serrano, C. Giles, F. de Bergevin, J. C. Lang, G. Srajer, J. G. S. Duque, C. Mazzoli, L. Paolasini, and P. G. Pagliuso, *Phys. Rev. B.* **76**, 104515 (2007).

- [114] Z. Islam, J. C. Lang, L. Vasiliu-Doloc, G. Srajer, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **65**, 054404 (2002).
- [115] A. Stunault, K. Dumesnil, C. Dufour, C. Vettier, and N. Bernhoeft, *Phys. Rev. B* **65**, 064436 (2002).
- [116] Vide, por exemplo, L. Tan *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 214408 (2005), S. B. Wilkins *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 214402 (2004).
- [117] E. B. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 746 (1972).
- [118] P. Morin and D. Schmitt, in *Ferromagnetic materials*, edited by K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam, 1990).
- [119] C. Detlefs, A. H. M. Z. Islam, T. Gu, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, J. P. Hill, and T. Vogt, *Phys. Rev. B* **56**, 7843 (1997).
- [120] D. Watson, E. M. Forgan, W. G. Stirling, W. J. Nuttall, S. C. Perry, M. M. R. Costa, and D. Fort, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 743 (1995).
- [121] J. Thompson, R. Movshovich, Z. Fisk, F. Bouquet, N. Curro, R. Fisher, P. Hammel, H. Hegger, M. Hundley, M. Jaime, *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.* **226-230**, 5 (2001).
- [122] J. J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, MA, 1967).