

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

**Estudo das Propriedades Óticas e
Magnéticas de Compostos
Supercondutores e Correlacionados**

Herculano da Silva Martinho

Orientador : Prof. Dr. Jose Antonio Sanjurjo

Banca Examinadora :

Prof. Dr. Jose Antonio Sanjurjo
Prof. Dr. Fernando Iikawa
Prof. Dr. José Cláudio Galzerani
Prof. Dr. Eduardo Miranda (suplente)
Prof. Dr. João de Deus Freire (suplente)

Campinas – SP

03 de Maio de 2000

Projeto financiado pela **FAPESP** – Fundação de Amparo à Pesquisa do
Estado de São Paulo

Dedico este trabalho
à minha mãe Alzira,
por todo o empenho
que teve em me educar,
mesmo em meio à tantas
dificuldades.

A juventude é o meio-dia da vida.
Tudo deve andar às claras,
Na quentura de um sol de virtudes ...
A juventude não foi feita para a inércia,
mas para a santidade, através do esforço.
Para a conquista da vida, não há caminho brando
nem é suficiente esforço medíocre.
O segredo de emprestar importância à vida
e às dificuldades durante a vida,
reside na mola do entusiasmo decisivo,
acerca de algo nobre por conquistar.
É bom sofrer e esforçar-se por ter um diploma,
Um anel verde, um emprego considerável;
Melhor ainda é viver e sofrer
por ter e conservar um caráter ...

Agradecimentos

- ❖ Ao meu orientador, *Prof. Jose Antonio Sanjurjo*, e ao *Prof. Carlos Rettori*, que tanto contribuíram para minha formação durante a realização deste trabalho.

- ❖ Aos agora doutores : Eduardo Granado e Pascoal Pagliuso e ao quase doutor Nelson Salazar, pelo apoio e orientação na realização de todo o trabalho experimental.

- ❖ Aos técnicos Zairo Crispin, Celso A. Alves e à secretaria Valéria Zandona.

- ❖ Aos colegas Ricardo Urbano e Ana Lúcia que me acompanham desde a graduação.

Resumo

Nesta dissertação, abordaremos dois sistemas bastante atuais no contexto da física do estado sólido, que são os borocarbeto quaternários supercondutores RNi_2B_2C ($R=Lu, Tm, Er$), juntamente com o férmion pesado desta família $YbNi_2B_2C$ e o composto de referência Gd_2CuO_4 da família 214 dos supercondutores de alta temperatura crítica $R_{2-x}M_xCuO_4$ ($R=Pr, Nd, Sm, Eu$ e $M= Ce$ ou Th).

Para os borocarbeto, analisamos o comportamento dos fônons B_{1g} e A_{1g} com a temperatura e observamos que estes modos não apresentam qualquer efeito de renormalização próximo a temperatura de transição supercondutora e em nenhuma outra temperatura. Já o espalhamento Raman por excitações eletrônicas no composto $ErNi_2B_2C$, permitiu estudar excitações de campo cristalino envolvendo transições no multiplete do estado fundamental da terra-rara Er^{3+} . Com os valores obtidos para as energias das transições, pudemos ajustar os dados de calor específico e obter as energias dos outros estados não observados por Raman.

Para o composto Gd_2CuO_4 , pudemos observar interessante relação entre aparecimento de picos Raman anômalos e ordenamento ferromagnético fraco (“weak ferromagnetism”) acima da temperatura de Néel, que é um fato bastante raro. Baseado nos experimentos de espalhamento Raman, magnetização e ainda resultados de difração de nêutrons publicados na literatura, foi possível esclarecer a natureza e a origem destes modos, bem como relaciona-los ao ferromagnetismo fraco. A importância deste estudo está no fato de que vários trabalhos descritos na literatura, indicam que a existência destes efeitos está relacionada à supressão da supercondutividade para os compostos da família para R acima do Eu na série das terras raras.

Abstract

In this dissertation, we study two very prominent systems in the solid state physics: the borocarbide quaternary intermetallic superconductors RNi_2B_2C ($R=Lu, Tm, Er$), jointly with the heavy fermion $YbNi_2B_2C$, and the 214 high T_c superconductor family $R_{2-x}M_xCuO_4$ ($R=Pr, Nd, Sm, Eu$ and $M=Ce$ or Th) reference compound Gd_2CuO_4 .

For the borocarbides we analyze the temperature behavior of the B_{1g} and A_{1g} phonons and we observe that these modes do not exhibit any renormalization effect on the onset of the superconductivity. On the other side, the electronic Raman scattering in the $ErNi_2B_2C$, allow us to study the electronic transitions between the ground state and two other energy levels of the multiplet of the fundamental level of the Er^{3+} ions, at 46 and 145 cm^{-1} . Using these energies values we fit the specific heat data and obtain the others energies of the multiplet.

For the Gd_2CuO_4 compound, we observe the appearance of two forbidden Raman modes (fRm) and weak ferromagnetism, which survive well above T_N , a very rare fact.

Raman scattering, magnetic and recent diffraction neutron data enable us to clarify the origin of the fRm and WF. These results are important because several articles in the literature relate the WF and fRm appearance to the superconductivity suppression in the 214 family for R above Eu in the rare-earths series.

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
1 Introdução	9
1.1 Apresentação	10
1.2 Espectroscopia Raman	11
1.2.1 Introdução ^[2]	12
1.2.2 Classificação dos Processos Raman	14
1.2.3 Regras de Seleção	18
1.2.4 Aparato experimental	19
1.2.5 Limites da aproximação harmônica : efeitos de anarmonicidade na frequência e largura de linha dos fônons	20
1.2.6 Espalhamento Raman por Excitações Eletrônicas	24
1.2.6.1 Espalhamento Raman por excitações de campo cristalino....	25
1.3 Medidas Magnéticas	28
1.3.1. Paramagnetismo	29
1.3.2 Interações Eletrônicas.....	33
1.3.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo	34
1.3.4 Desdobramento de Campo Cristalino e Magnetismo	38
1.3.5 Aparato Experimental	39
1.5 Calor Específico	41
1.5 Referências	43
2 Sistema RNi₂B₂C (R=Lu, Tm, Er, Yb)	46
2.1 Histórico	47
2.2 Propriedades Físicas	48
2.2.1 Propriedades Magnéticas	51
2.2.1.1 ErNi ₂ B ₂ C.....	51
2.2.1.2 TmNi ₂ B ₂ C	52
2.2.1.3 LuNi ₂ B ₂ C e YbNi ₂ B ₂ C	52
2.2.2 Fônons e Espalhamento Raman	53

2.3 Medidas Realizadas e Análise	55
2.3.1 Espalhamento Raman por Fônons	55
2.3.1.1 Conclusões.....	60
2.3.2 Excitações de Campo Cristalino em ErNi₂B₂C	61
2.3.2.1 Conclusões.....	70
2.4 Referências	71
3 Sistema Gd₂CuO₄	75
3.1 Histórico	76
3.2 Propriedades Físicas	77
3.2.1 Propriedades Magnéticas - Ferromagnetismo Fraco	79
3.2.2 Fônons e Espalhamento Raman	83
3.3 Medidas Realizadas e Análise	84
3.3.1 Medidas magnéticas	85
3.3.2 Espalhamento Raman.....	90
3.4 Discussão	94
3.5 Conclusões	97
3.6 Referências	98
4 Perspectivas Futuras	100
4.1 Sistema RNi₂B₂C	101
4.2 Sistema Gd₂CuO₄	102
5 Trabalhos Publicados e Participação em Congressos..	103

1 Introdução

Apresentação

Espectroscopia Raman

Magnetização DC

Calor Específico

Este capítulo introdutório trata de uma breve descrição da motivação geral do trabalho, envolvendo os sistemas estudados, bem como uma revisão da teoria relacionada às técnicas experimentais empregadas, a saber : Espectroscopia Raman, Susceptibilidade Magnética DC e Calor Específico.

Nos Capítulos 2 e 3 serão tratados especificamente os compostos quaternários intermetálicos RNi_2B_2C ($R=Lu,Er,Tm,Yb$) e o sistema Gd_2CuO_4 , onde forneceremos um breve histórico destes materiais, destacando a importância de seu estudo, suas principais propriedades físicas, bem como os experimentos que foram realizados, os resultados, análise e conclusões.

Já no Capítulo 4 apresentamos perspectivas futuras para o trabalho, indicando experimentos ou análises que não puderam ser feitos ou estão incompletos, que possam ser de alguma utilidade para alguém que tenha interesse em continuar o trabalho.

Como última observação cabe dizer que optamos por listar as referências bibliográficas por capítulo, visto que temos dois sistemas bastante diferentes sendo tratados. Este formato com certeza será de maior praticidade para a consulta do que se optássemos por listar um número imenso de referências ao final do texto.

1.1 Apresentação

Nesta seção apresentaremos brevemente os princípios teóricos necessários para a análise e compreensão dos resultados experimentais obtidos através das técnicas de Espectroscopia Raman, Susceptibilidade DC e Calor Específico, visto que neste trabalho, o

emprego destas diversas técnicas foi essencial para o esclarecimento dos fenômenos presentes nos sistemas estudados.

Particularmente, para o estudo de excitações de campo cristalino no borocarbeto $ErNi_2B_2C$ (ver Capítulo 2 para maiores detalhes), medidas de Espalhamento Raman complementadas por medidas de calor específico, permitiram obter os valores de energia para o desdobramento do estado fundamental $J=15/2$ dos íons Er^{3+} .

Do mesmo modo, no sistema Gd_2CuO_4 , a confrontação dos resultados de medidas magnéticas e espalhamento Raman foi muito importante para o esclarecimento da natureza do ferromagnetismo fraco, relacionando-o a ocorrência de fônons proibidos por simetria neste sistema (ver Capítulo 3 para maiores detalhes).

Iniciaremos então nossa introdução descrevendo a técnica de espectroscopia Raman, passando à seguir para medidas magnéticas e de calor específico. Uma vez apresentada a teoria envolvida em cada experimento, mostraremos em seguida um esquema do aparato experimental utilizado e uma descrição de como a medida é realizada.

1.2 Espectroscopia Raman

Dentre as técnicas espectroscópicas, a espectroscopia Raman ocupa lugar privilegiado no estudo de excitações elementares (fônons, magnons, excitons, polaritons, etc), devido à sua alta resolução em energia e sensibilidade à simetria no centro da zona de Brillouin. Deste modo, com esta técnica, é possível obter de modo relativamente simples e direto a energia, tempo de vida e propriedades de simetria destas excitações.^[1]

O espalhamento Raman nada mais é do que o espalhamento inelástico de fótons por um dado material. Atualmente, está bem estabelecido que a luz é espalhada inelásticamente pelas flutuações espaciais e temporais nas contribuições eletrônicas à susceptibilidade elétrica, que estão por sua vez associadas às excitações elementares.^[1]

Nesta dissertação trataremos apenas de espalhamento por cristais.

1.2.1 Introdução^[2]

Fótons de energia $\hbar\omega_0$ e com momento \vec{k}_0 incidem no cristal e são espalhados fornecendo fótons de energia $\hbar\omega_s$ e momento \vec{k}_s . O estado inicial do cristal, i , tem energia E_i e o estado final energia E_f . A probabilidade de espalhamento é dada pela regra de ouro :

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\omega_s) \left| H(\vec{k}_0, i; \vec{k}_s, f) \right|^2 \delta(\hbar\omega_0 + E_i - \hbar\omega_s - E_f) \quad (1.2.1)$$

onde $\rho(\omega_s)$ é a densidade de estados dos fótons, dada por :

$$\rho(\omega_s) d\omega_s d\Omega = \left(\frac{1}{2\pi c} \right)^3 \left(\frac{\omega_s^2}{\hbar} \right) d\omega_s d\Omega$$

onde $d\Omega$ é o elemento de ângulo sólido. A interação entre os fótons e o cristal é especificada pela hamiltoniana H .

A interação entre radiação eletromagnética e o cristal é um problema bastante complexo. Para espalhamento Raman todavia, os comprimentos de onda da luz incidente e espalhada são muito maiores que o tamanho dos átomos. Ainda, quase sempre são os campos elétricos associados à luz que dão origem ao espalhamento

Raman. Assim, a hamiltoniana de interação pode ser escrita em termos da polarizabilidade P do cristal como :

$$H = \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}(\vec{k}_0 i; \vec{k}_s f) E_{\alpha}(0) E_{\beta}(s) \quad (1.2.2)$$

onde $E_{\alpha}(0)$ e $E_{\beta}(s)$ são os campos elétricos associados à luz incidente e espalhada e α, β as coordenadas cartesianas.

O campo elétrico pode ser escrito em forma quantizada como:^[3]

$$\vec{E}(0) = i(2\pi\hbar\omega_0)^{1/2} \vec{e}(0) \left[b(\vec{k}_0) - b^+(-\vec{k}_0) \right] \quad (1.2.3)$$

com o vetor $\vec{e}(0)$ sendo o vetor de polarização do fóton e $b(\vec{k}_0)$ o operador de destruição de um fóton com momento \vec{k}_0 .

Podemos escrever a expressão para espalhamento Raman em termos da energia espalhada para um particular campo elétrico incidente. A energia espalhada é $\hbar\omega_s$ e o número de fótons é $n = \left(\vec{E}(0) \cdot \vec{E}(0) \right) / 2\pi\hbar\omega_0$. Com estes resultados e as eqs (1.2.1) e (1.2.2), a intensidade do espalhamento Raman entre os estados i e f fica :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial\Omega\partial\omega} = \frac{\omega_f^4}{2\pi c^3} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} P_{\alpha\beta}(\vec{k}_0 i; \vec{k}_s f) P_{\gamma\delta}^+(\vec{k}_0 i; \vec{k}_s f) E_{\alpha}(0) E_{\gamma}(0) e_{\beta}(s) e_{\delta}(s) \times \delta(E_i + \hbar\omega_0 - E_f - \hbar\omega_s) \quad (1.2.4)$$

A intensidade de espalhamento Raman total é então obtida fazendo-se uma média sobre os estados finais e iniciais do cristais :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial\Omega\partial\omega} = \frac{\omega_f^4}{2\pi c^4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} E_{\alpha}(0) E_{\gamma}(0) e_{\beta}(s) e_{\delta}(s) I_{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (1.2.5)$$

onde

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{ij} \frac{\exp(-E_i/k_B T) P_{\alpha\beta}(\vec{k}_0 i; \vec{k}_s f) P_{\gamma\delta}^+(\vec{k}_0 i; \vec{k}_s f) \delta(E_i + \hbar\omega_0 - E_f - \hbar\omega_s)}{Z}$$

é o chamado tensor Raman de posto 4, com Z sendo a função de partição.

Escrevendo a função delta como uma integral sobre o tempo temos finalmente :

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \left\langle P_{\alpha\beta}(\vec{k}_0, \vec{k}_s, t) P_{\gamma\delta}^+(\vec{k}_0, \vec{k}_s, t) \right\rangle \right\rangle \exp(i\omega t) dt \quad (1.2.6),$$

onde introduzimos a frequência transferida $\omega = \omega_o - \omega_s$. Os operadores de polarizabilidade foram escritos na versão de Heisenberg.

1.2.2 Classificação dos Processos Raman

Consideraremos agora os princípios do espalhamento Raman quando aplicado ao caso de espalhamento pelos modos normais de vibração de um cristal harmônico.

Existem muitos textos que tratam da teoria destes modos normais^[2,4-6] . Aqui particularmente usaremos a notação de Anderson^[2].

A coordenada do fônon que corresponde ao j -ésimo modo normal com vetor de onda \vec{q} é , em termos dos operadores de criação e destruição de fônons : $A(\vec{q}, j) = a(\vec{q}, j) + a^+(-\vec{q}, j)$

O desenvolvimento formal da teoria do fônon é completada estudando-se a evolução temporal dos operadores a e a^+ . Na representação de Heisenberg temos :

$$A(\vec{q}, j, t) = a(\vec{q}, j, 0) \exp\left[i\omega(\vec{q}, j)t\right] + a^+(-\vec{q}, j, 0) \exp\left[-i\omega(\vec{q}, j)t\right] \quad (1.2.7)$$

O valor médio do produto destes operadores é :^[3]

$$\begin{aligned}\left\langle\left\langle a(\vec{q} j) a^+(\vec{q} j)\right\rangle\right\rangle &= n(\vec{q} j)+1 \\ \left\langle\left\langle a^+(\vec{q} j) a(\vec{q} j)\right\rangle\right\rangle &= n(\vec{q} j)\end{aligned}\quad (1.2.8)$$

onde n é o fator de população de Bose-Einstein^[7]

$$n(\vec{q} j)=1 / \left\{ \exp \left[\frac{\hbar \omega(\vec{q} j)}{k_B T} \right] - 1 \right\}$$

Expandindo a polarizabilidade em termos das coordenadas normais dos fônons temos :

$$P_{\alpha \beta}=P_{\alpha \beta}^0+\sum_{\vec{q} j} P_{\alpha \beta}(\vec{q} j) A(\vec{q} j)+\sum_{\vec{q}_1 \vec{q}_2 j_1 j_2} P_{\alpha \beta}(\vec{q}_1 \vec{q}_2 j_1 j_2) A(\vec{q}_1 j_1) A(\vec{q}_2 j_2)+\dots \quad (1.2.9)$$

Os coeficientes são assumidos para serem independentes da frequência transferida. Substituindo-se (1.2.7),(1.2.8) e (1.2.9) em (1.2.6) temos para o tensor Raman de posto 4:

$$I_{\alpha \beta \gamma \delta}=I_{\alpha \beta \gamma \delta}^{(1)}+I_{\alpha \beta \gamma \delta}^{(2)}+I_{\alpha \beta \gamma \delta}^{(3)}+\dots \quad (1.2.10)$$

onde temos a contribuição dos espalhamentos por 1, 2... fônons.

A seção de choque para espalhamento por 1 fônon fica então proporcional à :

$$I_{\alpha \beta \gamma \delta}^{(1)}=\sum_j P_{\alpha \beta}(\vec{Q} j) P_{\gamma \delta}^+(\vec{Q} j)\left\{ n(\vec{Q} j) \delta\left[\omega+\omega(\vec{Q} j)\right]+\left[n(\vec{Q} j)+1\right] \delta\left[\omega-\omega(\vec{Q} j)\right]\right\} \quad (1.2.11)$$

onde $\vec{Q}=\vec{k}_0-\vec{k}_s$ é o momento do fônon.

Esta última expressão mostra que o espalhamento por 1 fônon ocorre para frequências de fônons cujos vetores de onda são iguais aos vetores de onda transferidos no experimento. Como os vetores de onda da luz são pequenos, quando comparados à dimensão da primeira zona de Brillouim, $\vec{k}_0, \vec{k}_s \approx 0$ o que implica $\vec{Q} \approx 0$ e portanto, os processos de espalhamento Raman por 1 fônon serão sensíveis somente ao centro da zona de Brillouim.

O espectro é discreto, com máximos dados pelas funções delta, centradas em $\omega = -\omega(\vec{Q}j)$ e $\omega = \omega(\vec{Q}j)$. O primeiro caso corresponde ao processo no qual um fônon é destruído (processo anti-Stokes), e o segundo ao processo no qual um fônon é criado (processo Stokes).

Como a frequência incidente é usualmente muito maior do que a de qualquer modo normal de vibração do cristal, o acoplamento com a rede é fraco e a contribuição à modulação da polarizabilidade vem principalmente de distorções eletrônicas.

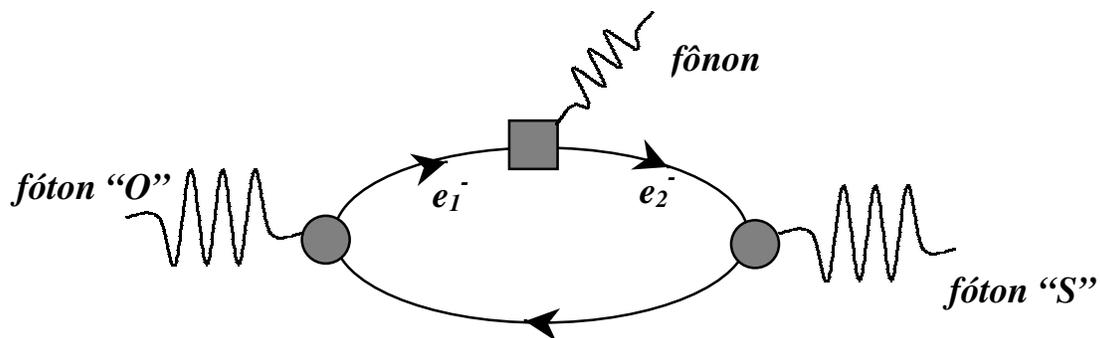


Figura 1.1 : Diagrama de Feynman para espalhamento Raman por 1 fônon

Os mecanismos responsáveis pelo espalhamento Raman por fônons, foi desenvolvido primeiramente por Loudon¹ e está esquematizado na figura 1.1 para o caso de 1 fônon. A luz incidente excita um par elétron-buraco virtual e_1 que pode tanto criar, como absorver um fônon, criando o par e_2 , que posteriormente se recombina emitindo o fóton espalhado.

O espectro de 2 fônons pode ser calculado da mesma maneira :

¹ R. Loudon, Adv. Phys. **13**, 423 (1964)

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} = \sum_{\vec{Q}, j_1, j_2} P_{\alpha\beta}(\vec{Q}, -\vec{Q}, j_1, j_2) P_{\gamma\delta}(\vec{Q}, -\vec{Q}, j_1, j_2) \left[1 - \exp(\hbar\omega/k_B T)\right]^{-1} \times$$

$$\left[\left[n(\vec{Q}, j_1) + n(\vec{Q}, j_2) + 1 \right] \delta\left[\omega - \omega(\vec{Q}, j_1) - \omega(\vec{Q}, j_2)\right] - \delta\left[\omega + \omega(\vec{Q}, j_1) + \omega(\vec{Q}, j_2)\right] + \right.$$

$$\left. \left[\left[n(\vec{Q}, j_1) - n(\vec{Q}, j_2) \right] \delta\left[\omega + \omega(\vec{Q}, j_1) - \omega(\vec{Q}, j_2)\right] - \delta\left[\omega - \omega(\vec{Q}, j_1) + \omega(\vec{Q}, j_2)\right] \right] \right]$$

(1.2.12)

Agora $\vec{Q} = \vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{k}_0 - \vec{k}_s$, com \vec{q}_1 e \vec{q}_2 correspondendo aos vetores de onda dos dois fônons envolvidos no processo. Como $\vec{Q} \approx 0$, temos que neste caso $\vec{q}_1 = -\vec{q}_2$, ou seja, somente estão envolvidos fônons com vetores de onda opostos, de qualquer região da zona de Brillouin.

A intensidade consiste de uma distribuição contínua de frequências em contraste ao espectro discreto observado no caso de espalhamento por 1 fônon. A intensidade das distribuições anti-Stokes e Stokes estão na razão $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$, que é a mesma razão destas componentes no espectro de 1 fônon.

Podemos identificar os 6 processos típicos presentes :

1. $j_1=j_2$ e $\omega = 2\omega(\vec{Q}, j)$, que corresponde à criação (Stokes) de um segundo harmônico localizado numa frequência que é o dobro da frequência do fônon fundamental;
2. $j_1=j_2$ e $\omega = -2\omega(\vec{Q}, j)$, que é o correspondente processo anti-Stokes;
3. $j_1 \neq j_2$ e $\omega = \omega(\vec{Q}, j_1) + \omega(\vec{Q}, j_2)$, que corresponde à soma de dois fônons com frequências diferentes
4. $j_1 \neq j_2$ e $\omega = -(\omega(\vec{Q}, j_1) + \omega(\vec{Q}, j_2))$, que é o correspondente processo anti-Stokes do caso anterior;
5. $j_1 \neq j_2$ e $\omega = \omega(\vec{Q}, j_1) - \omega(\vec{Q}, j_2)$, que corresponde à diferença entre dois fônons ;

6. $j_1 \neq j_2$ e $\omega = -(\omega(\vec{Q} j_1) - \omega(\vec{Q} j_2))$, que é o correspondente processo anti-Stokes.

Os mecanismos para este caso são bem mais complexo. Não trataremos aqui dos detalhes do espalhamento Raman de segunda ordem.

1.2.3 Regras de Seleção

A intensidade de espalhamento Raman pode ser descrita de modo mais simples em termos de um tensor de posto 2, chamado genericamente de tensor Raman e denotado por $R_{\alpha\beta}$, que é proporcional à polarizabilidade do material.

Podemos escrever o tensor Raman de posto 4, dado anteriormente, em função do tensor Raman como $I_{\alpha\beta\gamma\delta} \propto R_{\alpha\beta} R_{\gamma\delta}^+$ e podemos descrever todas as propriedades do espectro de modo mais simples utilizando este tensor.

A seção de choque Raman é então escrita como :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \omega \partial \Omega} \propto \left| \sum_{\alpha\beta} e_\alpha(0) R_{\alpha\beta} e_\beta(s) \right|^2 \quad (1.2.13)$$

Disto se vê que o principal pré-requisito para a observação de linhas Raman em primeira ordem é que $R_{\alpha\beta} \neq 0$. Neste ponto, é a simetria do cristal que nos fornecerá quais elementos do tensor Raman estarão presentes ou não e como não poderia deixar de ser, os métodos de teoria de grupos serão bastantes úteis na obtenção destas regras de seleção. Um método bastante utilizado é conhecido como análise do fator de grupo e está resumido no trabalho de D.L. Rousseau, R.P. Bauman e S.P.S. Porto.^[9]

Neste trabalho encontram-se uma série de tabelas, compiladas de tal forma que é possível se obter todos os modos ativos em Raman e Infravermelho e suas respectivas simetrias e regras de seleção, partindo apenas do conhecimento do grupo pontual da cela unitária e da simetria do sítio de cada átomo presente na cela.

1.2.4 Aparato experimental

A maioria das medidas de espalhamento Raman foram realizadas num espectrômetro T 64000 da *Jobin-Yvon*. As amostras foram montadas num dedo frio refrigerado por um sistema de circuito fechado de Hélio *DISPLEX*. Utilizamos sempre a linha 514.5 nm de um laser de íon Ar^{3+} da *Spectra Physics*. Um esquema da montagem utilizada está mostrado na figura 1.2.

O feixe vindo do laser é focalizado com o auxílio de uma lente e dirigido sobre a amostra dentro do criostato numa geometria de quasi-retroespalhamento. O feixe chega à superfície da amostra inclinado de aproximadamente 15° em relação à normal da superfície. A luz espalhada e coletada por uma outra lente que focaliza o sinal na entrada no espectrômetro.

A luz do laser é polarizada antes de atingir a amostra e com o auxílio de um analisador antes da entrada do espectrômetro, podemos selecionar os vetores de polarização e obter a simetria adequada para cada modo.

Em todos os experimentos, o espectrômetro foi utilizado na configuração de triplo subtrativo, ou em outras palavras, as duas primeiras grades são utilizadas como filtro para o espalhamento

elástico e a última age como monocromador. O sinal oriundo desta última grade é direcionada um detector tipo CCD e um sistema de aquisição coleta os dados enviando-os à um microcomputador.

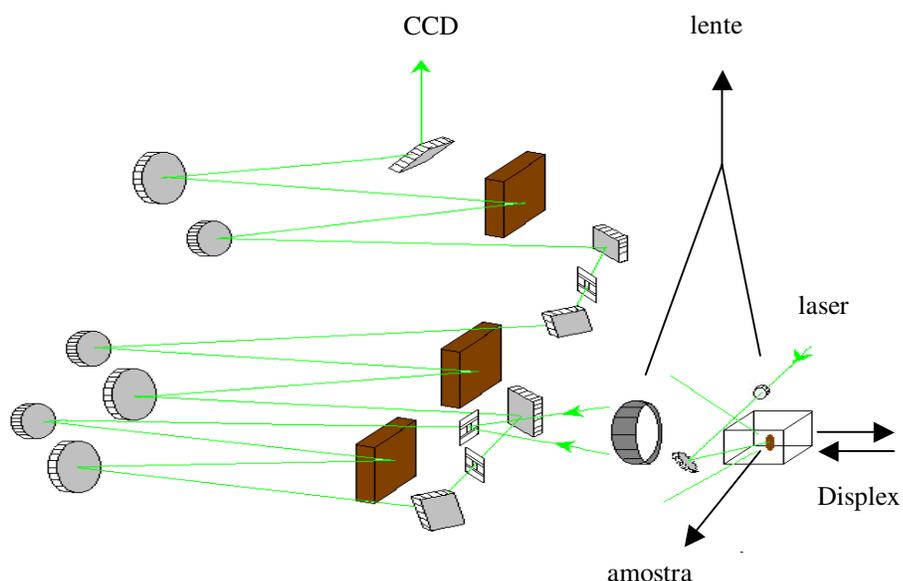


Figura 1.2 : Esquema da aparato experimental para espalhamento Raman

1.2.5 Limites da aproximação harmônica : efeitos de anarmonicidade na frequência e largura de linha dos fônons

Implícito em tudo o que foi mostrado até aqui está a aproximação harmônica, ou seja, para obter os modos normais de vibração do cristal utilizamos como boa aproximação que os íons em sua posição de equilíbrio ocupam as posições dadas pela rede de Bravais, com ou sem uma base, e que na expansão do potencial cristalino, em termos das posições de deslocamento dos íons de sua posição de equilíbrio, os termos superiores aos de segunda ordem são

desprezíveis. À partir disso, escrevemos as equações de movimento para os íons e obtendo a matriz dinâmica para o sistema temos todas as informações à respeito dos modos de vibração do cristal. Dentro deste esquema são desprezados as interações entre fônons que originariam algum tipo de decaimento em outros fônons.

Isto funciona bastante bem à baixas temperaturas, onde não há energia térmica suficiente para causar grandes deslocamentos dos íons de suas posições de equilíbrio. Porém, quando a temperatura se eleva, estes deslocamentos aumentam em amplitude e não mais é possível desprezar os termos de ordem superior. Deste modo a aproximação harmônica deixa de ser uma boa aproximação, devendo-se levar em conta a interação fônon-fônon.^[2]

Como resultado observamos anomalias no comportamento da frequência e largura de linha dos modos. A frequência ao invés de permanecer constante, diminui com o aumento da temperatura, o que pode ser entendido qualitativamente quando imaginamos que os íons ligados pelo potencial harmônico são semelhantes a vários sistemas massa - mola acoplados; o aumento na temperatura tem o efeito de aumentar a distância entre os íons e conseqüentemente tornar a “mola” menos rígida, diminuindo assim sua frequência de vibração.

Já a largura de linha está diretamente relacionada ao tempo de vida do fônon, através da relação de incerteza tempo - energia, como já demonstrado em experimentos de tempo de vida de fônons óticos no domínio de tempo, utilizando-se pulsos ultra - curtos gerados por lasers em semicondutores.^[10,11] Deste modo, como já comentado, com o aumento na temperatura o acoplamento fônon-fônon se apresenta importante e assim esperamos que a largura de linha aumente como efeito do aumento dos canais de decaimento para o fônon, que reduzem seu tempo de vida.

Cowley^[12] propôs uma teoria para explicar o comportamento da frequência e largura de linha para espalhamento Raman. Esta teoria é bastante geral, levando em conta todos os processos possíveis de decaimento, e é o ponto de partida para modelos mais simples como o de *Klemers*^[13] e *Menendez & Cardona*.^[14] Daremos agora um breve resumo do conteúdo desta teoria.

Passaremos a utilizar, ao invés da frequência real do fônons, uma outra grandeza imaginária denominada frequência própria do fônons, que leva em conta os efeitos de largura de linha finita do modo :

$$\bar{\omega}(\vec{0}; j; \omega_0) = \omega(\vec{0}, j) + \Delta(\vec{0}, j, \omega_0) + i\Gamma(\vec{0}, j, \omega_0)$$

onde j corresponde ao índice do ramo do modo, ω_0 é a frequência incidente, $\omega(\vec{0}, j)$ é a frequência harmônica do modo, Δ é o deslocamento desta frequência devido aos efeitos de anarmonicidade e Γ é a largura de linha do fônons.

Deste modo, obtém-se que a forma de linha para processos Stokes é uma lorentziana dada por :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \Big|_{Stokes} \propto \frac{\Gamma(\vec{0}; j; \omega_0)}{\left[\omega(\vec{0}, j) - \omega_0 + \Delta(\vec{0}, j; \omega_0) \right]^2 + \Gamma^2(\vec{0}; j; \omega_0)} [n(\omega) + 1] \quad (1.2.14)$$

Levando em conta os efeitos de expansão térmica da rede e somente processos de decaimento do fônons em outros dois de vetores de onda opostos, temos que o deslocamento da posição do pico é dado por :

$$\Delta(\vec{0}, j, \omega_0) = \Delta^{(0)} + \frac{12}{\hbar} \sum_{\vec{q}, j'} V \begin{pmatrix} \vec{0} & \vec{0} & \vec{q} & -\vec{q} \\ j & j & j' & j' \end{pmatrix} [2n(\vec{q}, j') + 1] - \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \left| V \begin{pmatrix} \vec{0} & \vec{0} & \vec{q} & -\vec{q} \\ j & j & j' & j' \end{pmatrix} \right|^2 [n(\vec{q}, j_1) + n(-\vec{q}, j_1) + 1] \left[\frac{1}{\omega(\vec{q}, j_1) + \omega(\vec{q}, j_2) - \omega_0} \right] \quad (1.2.15)$$

onde as somatórias se estendem sobre os vetores de onda \vec{q} e sobre os ramos j . O elemento V corresponde à transformada de Fourier do potencial do cristal em 3ª ordem entre os estados de fônons, nos ramos j e j' com vetores de onda \vec{q} e $-\vec{q}$. O elemento n representa o fator de Bose Einstein. O primeiro termo na expressão corresponde à contribuição devida exclusivamente à expansão térmica e pode ser escrito como :

$$\Delta^{(0)}(T) = \omega_0(\vec{0}j) \exp \left[-3\gamma \int_0^T \alpha(T') dT' \right] \quad (1.2.16)$$

Os parâmetros na expressão são : o coeficiente de expansão térmica linear α e o parâmetro de Grüneisen γ . Na grande maioria dos casos, este primeiro termo no deslocamento da posição do pico já é suficiente na descrição do comportamento da frequência com a temperatura, que fica então escrita como :

$$\bar{\omega}(T) = \omega_0 \left\{ 1 - \exp \left[-3\gamma \int_0^T \alpha(T') dT' \right] \right\} \quad (1.2.17)$$

Já a largura de linha, também em terceira ordem, representando processos de decaimento do fônon em dois outros de vetores de onda opostos, é escrita como :

$$\Gamma(\vec{0}j\omega_0) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\vec{q}j_1j_2} \left| V \begin{pmatrix} \vec{0} & \vec{q} & -\vec{q} \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} \right|^2 \left[n(\vec{q}j_1) + n(-\vec{q}j_2) + 1 \right] \delta(\omega(\vec{q}j_1) + \omega(-\vec{q}j_2) - \omega_0) \quad (1.2.18)$$

Como esta expressão é bastante complicada para se aplicar na prática, *Klemers*^[13] propôs um modelo bem mais simples de decaimento, onde um fônon ótico decai em dois acústicos do mesmo ramo $j_1=j_2$ com frequências correspondendo à metade da frequência original ω :

$$\Gamma(\omega, T) = \Gamma(\omega, 0) \left[1 + 2n\left(\frac{\omega}{2}\right) \right] \quad (1.2.19)$$

Tendo em vista que neste modelo, inúmeros canais de decaimento foram ignorados, *Menendez e Cardona* ^[14] propuseram um modelo um pouco mais sofisticado, onde o fônon ótico decai em outros dois não necessariamente do mesmo ramo, obtendo para a largura de linha a expressão :

$$\Gamma(\omega, T) = \Gamma(\omega, 0) \left[1 + n(\omega(\vec{q}j_1)) + n(\omega(-\vec{q}j_2)) \right] \quad (1.2.20)$$

Esta expressão fornece melhor acordo com os resultados experimentais. É importante comentar que modelos que levam em conta todos os processos de decaimento, como o de *Cowley*^[12], fornecem sempre uma estimativa bem maior para a largura de linha.

Discutiremos mais à respeito deste assunto em nossos dados experimentais nos capítulos de resultados.

1.2.6 Espalhamento Raman por Excitações Eletrônicas

Terminada a discussão à respeito do espalhamento Raman por fônons trataremos agora do espalhamento por excitações eletrônicas.

Podemos considerar três casos :

1. Excitações Interbanda : entre uma banda ocupada e outra desocupada, que se verifica em isolantes, semicondutores e metais.
2. Excitações Intrabanda : que ocorrem dentro da própria banda. Como o vetor de onda transferido em técnicas ópticas é muito pequeno, excitações de baixa frequência não podem ser vistas em metais “limpos”. Impurezas e defeitos são capazes de permitir que estas excitações sejam vistas.
3. Excitações entre níveis internos de íons, como terras raras de camadas semi preenchidas, que podem ter seus multipletos, tanto no estado fundamental como em estados excitados, desdobrados

por efeitos de campo cristalino e as transições entre estes níveis visíveis por Raman.

Trataremos aqui somente de excitações deste último tipo.

1.2.6.1 Espalhamento Raman por excitações de campo cristalino

Muitas excitações de baixa energia são, por algum mecanismo, ativas em Raman. É o caso, por exemplo de excitações de campo cristalino.

Grande parte dos supercondutores, possuem em sua estrutura cristalina íons trivalentes de terras raras, com elétrons de caroço tipo 4f. Estes íons podem ser agrupados em duas categorias : podem possuir um número ímpar de elétrons f, para os quais todos os estados são pelo menos duplamente degenerados na ausência de campo magnético (degenerescência de Kramers) ou então um número par de elétrons para os quais os estados podem ser não degenerados. Na presença de um campo cristalino estes estados iônicos podem se desdobrar, e muitas das transições entre o estado fundamental e estados excitados são ativas em Raman, como as observadas em Nd-123 e Sm-123.^[19]

O estudo destes estados eletrônicos excitados é usualmente considerado domínio da espectroscopia ótica, em particular espectroscopia de absorção de 1 fóton e de fluorescência. Porém, níveis eletrônicos próximos ao multiplete do estado fundamental, em energias comparáveis aos fônons óticos ou outras excitações coletivas em sólidos são estudados com muita dificuldade por estes métodos, visto que a seção de choque para absorção ou emissão das excitações

que estão competindo são muito diferentes. A espectroscopia Raman é o método que oferece grandes vantagens nesta situação, tanto devido à flexibilidade nas regras de seleção, baseadas em simetria, bem como na facilidade de detecção de sinais muito fracos, que outras técnicas observariam com muita dificuldade .

Estes íons com camadas eletrônicas não preenchidas, são sondas sensíveis aos campos internos no cristal. Os multipletos do estado fundamental geralmente possuem uma estrutura eletrônica mais simples do que os níveis excitados, que costumam sofrer forte mistura inter-configuração, sendo assim mais fáceis de interpretar.

A hamiltoniana de interação do íon com o campo de radiação pode ser escrita como : $\hat{H} = \hat{H}_{DE} + \hat{H}_{QE} + \hat{H}_{DM} + \hat{H}_{NL}$.

O elemento $\hat{H}_{DE} = e\vec{D} \cdot \vec{E}(0)$ corresponde ao termo relacionado à interação de dipolo elétrico, com \vec{D} sendo o momento de dipolo elétrico total dos N elétrons em um íon; $\hat{H}_{QE} = -\vec{V} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{E}(0)$ corresponde à interação de quadrupolo elétrico \vec{Q} ; $\hat{H}_{DM} = \frac{e\mu_o}{2m} \vec{H}(0) \cdot \vec{M}$ está relacionada à interação de dipolo magnético \vec{M} , e finalmente o último termo corresponde a um termo não linear $\hat{H}_{NL} = \frac{e^2}{8\mu_0^2 m} \sum_{j=1}^N (\vec{H}(0) \times \vec{r}_j)^2$.

Levando em conta que as contribuições de dipolo elétrico e não linear são bem maiores do que as de quadrupolo elétrico e dipolo magnético, obtém-se, utilizando teoria de perturbação dependente do tempo até segunda ordem, a expressão de Kramers-Heisenberg para a seção de choque diferencial devido à transições eletrônicas^[20] :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \bar{n} g_{\omega_0}(\omega) \frac{e^4 \omega_l \omega^3}{(4\pi \epsilon_0 c^2)^2} \left| \sum_l \left[\frac{\hat{e}(s) \cdot \vec{D}_{fl} \hat{e}(0) \cdot \vec{D}_{li}}{E_l - \hbar \omega_l - i\gamma_l} + \frac{\hat{e}(0) \cdot \vec{D}_{fl} \hat{e}(s) \cdot \vec{D}_{li}}{E_l + \hbar \omega_s - i\gamma_l} \right] \right|^2 \quad (1.2.21)$$

onde $g_{\omega_0}(\omega)$ é uma função de forma de linha empírica da excitação em

ω_0 , \bar{n} é o número de íons ativos no volume de espalhamento. A somatória é sobre todos os estados intermediários $|l\rangle$ com energias E_l e termos de amortecimento dos íons γ_l . \vec{D}_{fl} é o elemento de matriz entre os estados $|f\rangle$ e $|l\rangle$ do momento de dipolo elétrico total: $\vec{D}_{fl} = \langle f | \vec{D} | l \rangle$.

Introduzindo o tensor de susceptibilidade Raman para um único íon :

$$\chi^{ion} = \frac{e^2}{\epsilon_0} \sum_l \left\{ \frac{\hat{e}(s) \cdot \vec{D}_{fl} \hat{e}(0) \cdot \vec{D}_{li}}{E_l - \hbar\omega_L - i\gamma_l} + \frac{\hat{e}(0) \cdot \vec{D}_{fl} \hat{e}(s) \cdot \vec{D}_{li}}{E_l + \hbar\omega_s - i\gamma_l} \right\} \quad (1.2.22)$$

temos que a seção de choque será proporcional ao módulo quadrado desta susceptibilidade $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \propto |\chi^{ion}|^2$.

Este tensor é assimétrico e pode ser decomposto numa soma de um tensor simétrico $\chi_{\alpha\beta}^s$ com um antissimétrico $\chi_{\alpha\beta}^{as}$:

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta}^{ion} &= \chi_{\alpha\beta}^s + \chi_{\alpha\beta}^{as} \\ \chi_{\alpha\beta}^s &= \frac{e^2 \bar{n}}{2\epsilon_0} \sum_l \left[\left\{ (E_l - \hbar\omega_L - i\gamma_L)^{-1} + (E_l + \hbar\omega_L - i\gamma_L)^{-1} \right\} \left[D_{fl}^\beta D_{li}^\alpha - D_{fl}^\alpha D_{li}^\beta \right] \right] \\ \chi_{\alpha\beta}^{as} &= \frac{e^2 \bar{n}}{2\epsilon_0} \sum_l \left[\left\{ (E_l - \hbar\omega_L - i\gamma_L)^{-1} - (E_l + \hbar\omega_L - i\gamma_L)^{-1} \right\} \left[D_{fl}^\beta D_{li}^\alpha - D_{fl}^\alpha D_{li}^\beta \right] \right] \end{aligned}$$

A parte isotrópica do tensor simétrico é chamado de espalhamento traço e corresponde ao espalhamento polarizado ($\chi^0 = \frac{1}{3}(\chi_{\alpha\alpha} + \chi_{\beta\beta} + \chi_{\gamma\gamma})$). A parte restante deste tensor corresponde ao espalhamento despolarizado e é chamado de espalhamento quadrupolar ($\chi_{\alpha\beta}^s = \frac{1}{2}(\chi_{\alpha\beta} + \chi_{\beta\alpha}) - \chi_{\alpha\beta}^0 \delta_{\alpha\beta}$)

A parte anti-simétrica é também despolarizada, e é chamada de espalhamento por pseudovetor (dipolo magnético) ($\chi_{\alpha\beta}^{as} = \frac{1}{2}(\chi_{\alpha\beta} - \chi_{\beta\alpha})$).

O tensor de susceptibilidade Raman, que é um tensor de posto 2, pode ser escrito em termos de um tensor esférico, aplicando o teorema de Wigner-Eckart² na representação (J,M). Com isso é possível estabelecer quais transições terão elementos de matriz não nulos entre os estados de diferentes J,M.^[21] Como o espalhamento Raman conserva paridade, outra regra de seleção importante (regra de Laporte) diz que somente serão possíveis transições entre estados de mesma paridade.

O fato dos elétrons 4f serem localizados permite a obtenção de regras de seleção baseadas puramente na simetria do sítio da terra-rara. Para uma transição entre o estado $|i\rangle$ e o estado $|f\rangle$ com representações irredutíveis Γ_i e Γ_f , a atividade Raman é permitida se $(\Gamma_i \otimes \Gamma_f) \cap \Gamma_s$ onde Γ_s representa o conjunto de representações irredutíveis que compreende todas as componentes do tensor (1.2.22).

Estas regras de seleção para todos os 32 grupos pontuais estão tabeladas na literatura e podem ser encontradas na ref. 22.

1.3 Medidas Magnéticas

Trataremos agora de uma rápida introdução aos fundamentos de magnetismo e medidas magnéticas. Comentaremos rapidamente conceitos básicos no sentido de auxiliar um leitor menos familiar à área de magnetismo.

² Para uma revisão sobre este importante teorema consultar capítulo 17 da ref. 3

Todo material exibe algum tipo de comportamento magnético, e estudando como varia sua magnetização (M), medida através de um magnetômetro, em função da temperatura e também como muda com a intensidade do campo aplicado, podemos determinar o tipo de magnetismo e importantes parâmetros relacionados.

Com este objetivo existem dois tipos principais de medidas magnéticas :

- $M(H)$ - magnetização como função do campo aplicado para uma temperatura fixa, e
- $M(T)$ - magnetização como função da temperatura, para um campo aplicado fixo.

À seguir daremos uma breve descrição dos diversos tipos de comportamento magnético que podemos observar.

1.3.1. Paramagnetismo

O tipo mais simples de comportamento magnético observado é o *paramagnetismo*. O comportamento típico de um paramagneto está ilustrado nas figuras abaixo.

Na figura 1a) temos o comportamento típico de uma medida $M(H)$ para um paramagneto : a curva é linear, com magnetização reversível passando por zero. A susceptibilidade magnética definida como sendo $\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H}$ corresponde a inclinação da curva $M(H)$ e está indicada na figura 1b) para um paramagneto típico (Gd^{+2}). Neste caso, podemos escrever $\chi = M/H$ e portanto obtê-la de um experimento $M(T)$. Na escala à direita representamos a inversa da susceptibilidade

em função da temperatura, onde observa-se seu comportamento linear

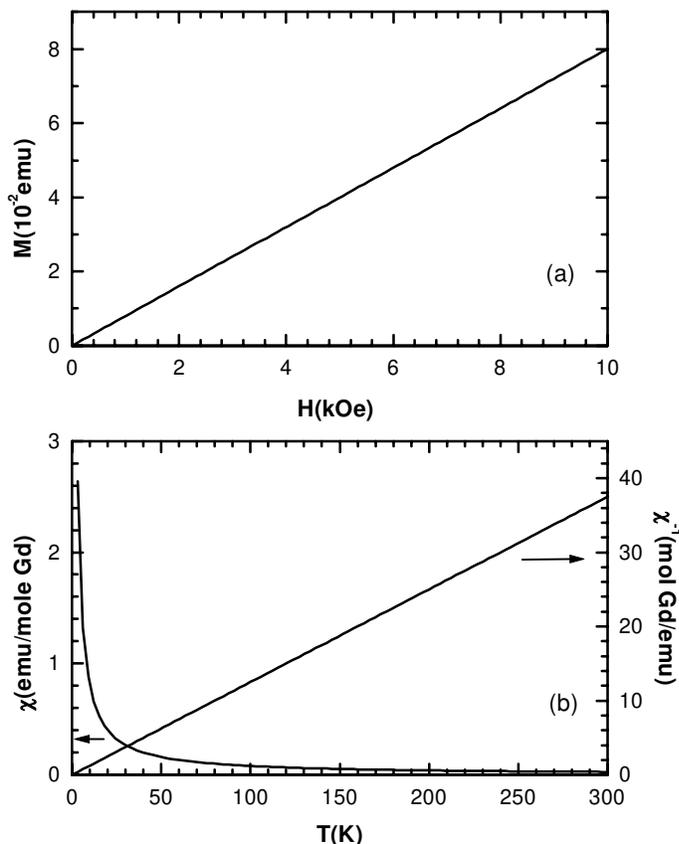


Figura 1.3 a) Comportamento típico de uma curva de magnetização em função do campo para um paramagneto (Gd^{3+}). b) Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura e sua inversa para Gd^{3+} .

Nos materiais paramagnéticos, os átomos possuem momento magnético permanente, associado com o spin e com o momento orbital dos elétrons. Quando um campo externo é aplicado, os momentos tendem a se alinhar ao campo aplicado, de modo que a magnetização resultante é positiva. Com o aumento da temperatura, há uma tendência de que a orientação dos momentos se torne aleatória, ocasionando uma diminuição da susceptibilidade magnética com a temperatura.

Este comportamento é típico do *paramagnetismo do tipo Curie*^[4,20], experimentado por íons com elétrons desemparelhados - por exemplo, íons de terra rara que se comportam praticamente como íons livres numa estrutura cristalina. Para íons com momento angular total J , considerando como boa aproximação que a hamiltoniana do íon pode comutar com o spin total \vec{S} e o momento angular orbital \vec{L} de modo que podemos descrever os estados dos íons pelos números quânticos L, L_z, S, S_z, J e J_z (acoplamento Russel-Saunders^[3,21]) e em condições tais que a energia térmica é muito maior do que a magnética $k_B T \gg g\mu_B H$ a susceptibilidade pode ser escrita como :

$$\chi^{Curie} = \frac{N}{3V} \frac{(g\mu_B)^2 J(J+1)}{k_B T} \quad (1.3.1)$$

onde N é o número de átomos presentes, V é o volume, g corresponde ao fator de Landé, dado como $g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right]$, μ_B é o magneton de Bohr e k_B a constante de Boltzmann.

Em termos do número efetivo de magnetons de Bohr $p = g(JLS)[J(J+1)]^{1/2}$ podemos escrever ainda :

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{(\mu_B p)^2}{k_B T} \quad (1.3.2)$$

Em unidades gaussianas a susceptibilidade molar pode ser escrita de modo mais simples como :

$$\chi^{molar} = \frac{C}{T} \quad (1.3.3) \quad , \quad \text{com } C = \frac{p^2}{8}$$

Observamos neste ponto que os gráfico da inversa da susceptibilidade versus temperatura deve ser uma reta, com inclinação $1/C$, passando pela origem, como ilustrado na fig. 1a). No entanto, o que geralmente ocorre é que este gráfico não interccepta

a origem e passamos a escrever a expressão para susceptibilidade de um modo um pouco mais geral, conhecido a Lei de *Curie-Weiss* :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.3.3)$$

Este desvio de comportamento provém basicamente das contribuições à magnetização devido às transições entre os níveis eletrônicos dos íons magnéticos (desdobramento de campo cristalino - que será tratado com pouco mais de detalhe adiante) e ainda, principalmente, devido às interações de troca entre os íons magnéticos.^[20,22] Estas interações não só deslocam a curva da origem, mas também alteram sua forma. Comentaremos mais sobre este assunto na seção seguinte.

Os elétrons de condução em metais também carregam momento magnético e estes podem se alinhar à um campo magnético externo. A contribuição paramagnética vinda dos elétrons de condução é conhecido como *paramagnetismo de Pauli*, e em comparação com o caso de *Curie*, possui valor bem pequeno e é praticamente independente da temperatura.

Outro tipo de paramagnetismo praticamente independente da temperatura é o *paramagnetismo de Van Vleck*, presente em isolantes com íons com camadas eletrônicas parcialmente preenchidas. Esta contribuição nasce da excitação térmica dos mais baixos estados eletrônicos do material.

É importante comentar, que por efeito da Lei de Lenz, todo material possui também uma pequena componente magnética oriunda de cargas livres, que se opõem ao campo aplicado, ao contrário do paramagnetismo. Este comportamento é denominado de *dioamagnetismo*.

1.3.2 Interações Eletrônicas

Esta teoria simples do paramagnetismo, resumida no item anterior, assume que os momentos magnéticos de cada íon, ou mesmo os elétrons de condução no caso de metais, não interagem entre si. Existem casos, porém, onde a interação entre os momentos magnéticos induzem comportamentos interessantes como o caso dos materiais ferromagnéticos que mantém uma magnetização não nula à campo zero devido à orientação dos momentos permanecer paralela apesar da tendência ao arranjo aleatório devido à agitação térmica³. Outro caso interessante corresponde ao antiferromagnetismo, onde a magnetização à campo zero é nula devido ao alinhamento antiparalelo dos momentos⁴.

Esta interação é chamada interação de troca, e provém do princípio quântico de indistinguibilidade das partículas, representado pelo Princípio de Pauli, e também de interações eletrostáticas.

Se a interação se dá entre íons adjacentes, é chamada de interação de *troca direta*. É possível também para os íons magnéticos ter uma interação magnética mesmo quando estes estão separados por íons não magnéticos, o que é chamado de *super troca*. Mesmo quando os íons estão muito separados de modo que não há superposição alguma das funções de onda eletrônicas, a troca pode se dar por meio dos elétrons de condução, e é chamada de troca *indireta*.⁵

Estas interações também são responsáveis pelo aparecimento dos domínios dos materiais ferromagnéticos, que são regiões

³ Esta magnetização espontânea diminui com o aumento da temperatura até um ponto onde se anula e o material se torna paramagnético .

⁴ Também neste caso a magnetização (agora com campo aplicado) possui uma transição de fase numa temperatura característica conhecida como temperatura de Néel (T_N) acima da qual o sistema se torna à princípio paramagnético .

⁵ Para discussão mais detalhada sobre este assunto consultar capítulo 3 da ref. 25

macroscópicas dentro da amostra onde os spins estão todos orientados numa mesma direção, porém com a orientação entre domínios adjacentes sendo ligeiramente diferentes. Isto origina um comportamento não linear na curva de magnetização em função do campo aplicado, com a curva sendo dependente da história magnética do material (histerese), que é um comportamento típico de ferromagnetos.

Estas interações são importantes para se compreender o comportamento dos materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, que passaremos a analisar à seguir.

1.3.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Geralmente, se constitui como boa aproximação para o tratamento teórico do ferromagnetismo e antiferromagnetismo a *teoria de campo médio (TCM)*, desenvolvida por P. Weiss^[26], principalmente no tratamento das propriedades de sistemas onde os momentos magnéticos estão fortemente acoplados, gerando correlações que persistem em longas distâncias ao longo do cristal e em todas as direções (correlações tridimensionais de longo alcance). Todavia, quando correlações de curto alcance são importantes (dimensionalidade passando para duas ou uma), ou quando se está próximo à temperatura de ordenamento magnético, a *TCM* já começa a falhar.

A idéia principal da *TCM* é assumir a existência de um campo molecular agindo no cristal, que é proporcional à magnetização do material: $H_m = \lambda M$. Com este campo somado à presença de um campo externo aplicado, calcula-se facilmente a susceptibilidade para

temperaturas acima de T_C, T_N como tendo exatamente a formula da Lei de Curie-Weiss (ver cap. 6 da ref. 23), sendo :

- para ferromagnetismo $\theta_{FM} = \lambda_{FF} C$ com $\lambda_{FM} > 0$ e portanto $\theta_{FM} > 0$.
- para antiferromagnetismo $\theta_{AFM} = \lambda_{AFM} C / 2$ com $\lambda_{AFM} < 0$, e portanto $\theta_{AFM} < 0$.

Microscopicamente, podemos ainda descrever esta situação através da hamiltoniana de Heisenberg^[28]:

$$\hat{H} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.3.4)$$

que é introduzida na descrição de um sistema constituído por 1 par de elétrons com spins \vec{S}_1 e \vec{S}_2 . A constante J é chamada de constante de troca e é igual à diferença de energia entre os níveis com spins paralelos (estado tripleto) e antiparalelos (estado singleto). Vê-se que se $J > 0$ a configuração que minimiza a energia corresponde aquela com $\vec{S}_1 // \vec{S}_2$, ou seja, é favorecido o acoplamento ferromagnético. Por outro lado, quando $J < 0$, a configuração que minimiza a energia corresponde aos spins antiparalelos, favorecendo deste modo o acoplamento antiferromagnético.

Para sistemas com muitos spins, a hamiltoniana de Heisenberg pode ser escrita como :

$$\hat{H} = -2 \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.3.5)$$

onde J_{ij} corresponde à constante de troca entre os íons i, j .

Utilizando-se esta hamiltoniana, podemos obter os mesmos resultados que a TCM, sendo que a constante λ não é mais um parâmetro fenomenológico, mas sim dado em termos das constantes de troca J_{ij} como :

$$\lambda = \frac{V}{N} \frac{\sum_{ij} J_{ij}}{(g\mu_B)^2}$$

O comportamento para temperaturas abaixo de T_C , T_N é bem mais complicado e o leitor interessado deve consultar as refs. 23, 25 e 27. Ilustraremos brevemente o comportamento para o caso de um antiferromagneto.

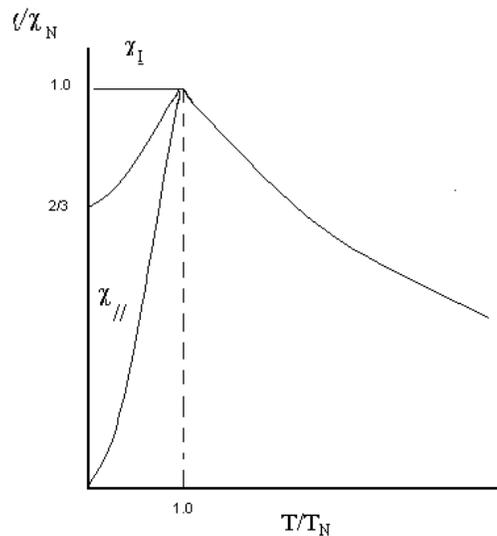


Figura 1.4 : Anisotropia no comportamento de um antiferromagneto. Os símbolos // e \perp indicam a direção onde o campo magnético está aplicado, se paralelo ao eixo fácil ou perpendicular à ele

Como pode ser visto na figura 1.4, a susceptibilidade para um antiferromagneto se caracteriza por uma forte anisotropia.

Imagine um antiferromagnético perfeito à 0K. Há algumas direções cristalográficas, à serem descobertas pelo experimento, chamadas de eixos preferenciais, ou eixos fáceis de magnetização, paralela às quais os spins estão alinhados. O eixo fácil pode ou não coincidir com eixo cristalográfico. Um pequeno campo magnético aplicado paralelo ao eixo fácil (como no caso da figura acima) não causa qualquer torque nos spins e desde que os spins estão alinhados antiparalelamente $\chi_{//}(0K)=0$. Com o aumento da temperatura, a agitação térmica faz os spins se desorientarem ligeiramente ocasionando um torque e assim um aumento na susceptibilidade.

Aplicado de outro modo, perpendicular ao eixo fácil, um torque surge em cada spin de modo que em cada par de spins orientados antiparalelamente haverá uma magnetização líquida resultando numa susceptibilidade praticamente constante.

Existem ainda materiais que são primariamente antiferromagnéticos, mas que exibem uma fraca componente ferromagnética, que chamamos de ferromagnetismo fraco (*FF*). Isto ocorre devido à um fenômeno físico conhecido como entortamento (“canting”) dos spins.^[23,25] Foi primeiro proposto por Dzyaloshinsky,^[29] num estudo fenomenológico de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e posto em uma base teórica mais firme por Moriya.^[30]

O *FF* é devido à um alinhamento antiferromagnético dos momentos que não estão exatamente antiparalelos. Podemos considerar o arranjo antiferromagnético como originado da interpenetração de duas subredes magnéticas no cristal, cada uma possuindo um momento magnético líquido, que irão se cancelar mutuamente. Assim, no caso de *FF*, temos subredes que são equivalentes em número e espécie, mas não exatamente antiparalelas. É importante porém que haja ordenamento *AFM* para que o *FF* se estabeleça de modo cooperativo.

Se somente duas subredes estão envolvidas, o mecanismo de entortamento dos spins fornece com certeza uma componente ferromagnética. Se todavia, muitas subredes estão envolvidas pode haver cancelamento nas componentes resultantes em cada subrede e o *FF* não ocorrer.

A hamiltoniana de Heisenberg, citada anteriormente, causa um *AFM* normal e não é capaz de prever *FF*. Ela é capaz de descrever apenas processos de troca simétrica, onde os spins estão na mesma direção, paralelos ou antiparalelos.

No caso de troca anti-simétrica, temos que utilizar a hamiltoniana de Dzyaloshinsky Moriya:

$$H_{DM} = \vec{D}_{1,2} \cdot [\vec{S}_1 \times \vec{S}_2] \quad (1.3.4)$$

onde $\vec{D}_{1,2}$ é um vetor constante que descreve a troca anti-simétrica. Vemos que esta hamiltoniana favorece processos onde os spins estão orientados perpendicularmente, favorecendo o entortamento.

Assim, ao considerarmos todas as possíveis interações entre as subredes magnéticas, pode haver uma que favoreça o *FF* frente ao *AFM*. Deste modo, podem ocorrer interações magnéticas anisotrópicas que perturbem o ordenamento *AFM* perfeito, dando como resultado um pequeno momento magnético finito responsável pelo *FF*.

Voltaremos a discutir em mais detalhes o *FF* no capítulo relativo ao composto Gd_2CuO_4 .

1.3.4 Desdobramento de Campo Cristalino e Magnetismo

Passaremos a analisar agora a contribuição à susceptibilidade magnética devida unicamente aos níveis de energia eletrônicos de um dado sistema. Em sólidos, estas contribuições serão importantes quando estão presentes íons de terra-rara que se apresentam no cristal praticamente como íons livres, contribuindo deste modo de uma maneira compreensível às propriedades magnéticas do material.^[31]

Se os níveis de energia são conhecidos, é sempre possível se obter a contribuição destes níveis à susceptibilidade paramagnética,

uma vez que a magnetização num dado volume V de um material é
 .:[23]

$$M = \frac{\sum_n N\mu_n e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}} \quad (1.3.5)$$

onde $\mu_n = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n}{\partial H}$ é o momento magnético do nível n que possui energia E_n .

Este tipo de contribuição corresponde à mais importante fonte de anisotropia paramagnética num material, visto que a hamiltoniana e consequentemente os níveis de energia serão diferentes dependendo da direção onde o campo magnético está aplicado. Isto será visto claramente na discussão dos efeitos de campo cristalino no sistema RNi_2B_2C (capítulo 2).

1.3.5 Aparato Experimental

Todas as medidas magnéticas foram realizadas num magnetômetro SQUID modelo MPMS-5 da Quantum Design, que permite medições entre 2 e 800 K para campos entre 0 e 5 T.

O sensor SQUID (“Superconducting Quantum Interferometer Device”) permite medições de momento com extrema exatidão e sensibilidade ($>10^{-6}$ emu).

O sensor consta basicamente de uma espira supercondutora fechada que inclui uma ou duas junções Josephson. A amostra é centralizada num conjunto de três espiras supercondutoras, montadas como um gradiômetro de segunda ordem (figura 1.5). Um motor realiza então um movimento vertical na amostra que por sua vez

causa uma variação de fluxo magnético nas espiras, gerando uma supercorrente, que é proporcional ao momento magnético da amostra. Ela é então conduzida por fios supercondutores ao sensor SQUID. Este age basicamente como um conversor de corrente-tensão extremamente sensível e pela comparação com um sinal de uma amostra com momento conhecido (geralmente Paládio) o equipamento é capaz de fornecer o valor para a magnetização do material. Um esquema do coração do SQUID é mostrado à seguir na figura 1.6

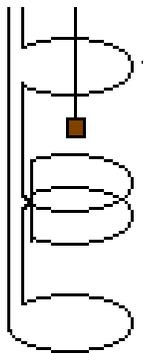


Figura 1.5 :Esquema de um gradiômetro de segunda ordem, utilizado no MPMS para detecção do sinal magnético de uma amostra

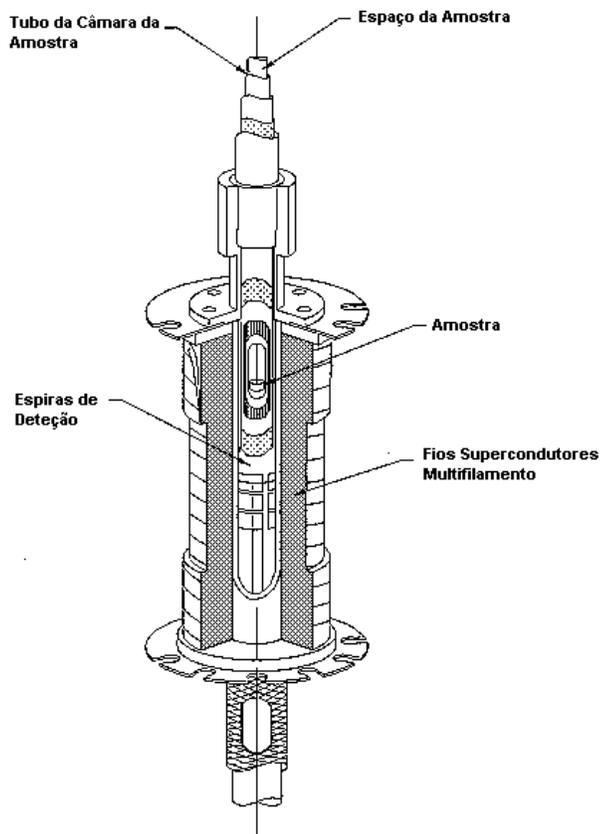


Figura 1.6 : Esquema interno do MPMS, mostrando a localização dos diversos componentes

.O campo magnético é aplicado por um magneto supercondutor constituído por vários fios supercondutores de modo à produzir um campo bastante estável na posição da amostra (vide Figura 1.6).

1.5 Calor Específico

Finalmente passamos a descrever a última técnica utilizada neste trabalho que corresponde à medidas de calor específico.

O calor específico à pressão constante é definido como sendo $C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$ com Q sendo o calor fornecido ao sistema e T a temperatura.

O método de medida utilizado foi o de relaxação térmica. Um esquema da montagem experimental é dado abaixo.

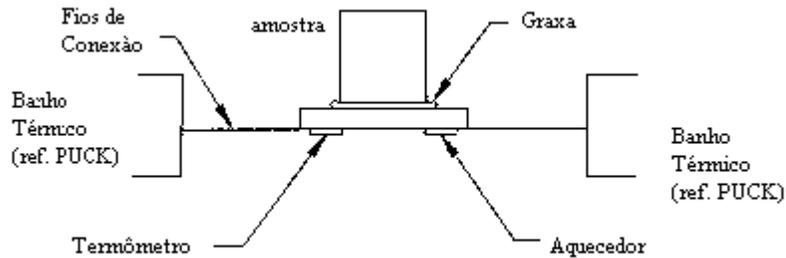


Figura 1.7 : montagem da amostra no “PUCK” para medida de calor específico

Utilizamos uma montagem comercial da Quantum Design, que é uma opção do sistema integrado de medidas PPMS-9 . A amostra é montada sob um “PUCK” que consta de uma plataforma e 4 contatos térmicos : dois para o banho térmico, um para o termômetro e outro para o aquecimento.

O sistema aplica uma quantidade de calor conhecida à uma taxa constante durante um tempo fixo, seguido por um período de resfriamento de mesma duração. Durante este processo a variação de temperatura é monitorada. A equação que descreve o processo é dada à seguir :

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

onde K_w é a condutividade térmica do PUCK, T_b é a temperatura do banho térmico e $P(t)$ a potência aplicada.

A solução desta equação é do tipo exponencial $e^{y/\tau}$ e $\tau = C_{Total} / K_w$, donde se obtém o calor específico total. Uma medida prévia é

realizada com o PUCK sem a amostra e posteriormente subtraída da medida com a amostra para se obter o calor específico do material.

1.5 Referências

- [1] A. Pinczuk e E. Burnstein in *Light Scattering in Solids* (Topics in Applied Physics, v. 8-), ed. M. Cardona, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [2] R.A. Cowley in *The Raman Effect*, vol. 1, ed. A. Anderson, Marcel Dekker, N.Y. (1971); W. Hayes e R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, John Wiley & Sons, N.Y. (1978).
- [3] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 3ª edição, John-Wiley & Sons, N.Y. (1998).
- [4] N.W. Ashcroft e N.D. Mermim, *Solid State Physics*, Saunders College Publis., N.Y. (1976).
- [5] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, vols. 1,2, Academic Press, N.Y. (1974).
- [6] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*, Springer, Berlin (1996).
- [7] F. Reif, *Fundamentals of Startistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, Singapura (1985).
- [8] M. Cardona in *Light Scattering in Solids II* (Topics in Applied Physics, v 50-), ed. M. Cardona e G. Güntherodt, Springer-Verlag, Berlin (1982).

- [9] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, *Journal of Raman Spectroscopy* **10**, 253 (1981).
- [10] J. Kuhl e W.E. Bron in *Physics of Semiconductors*, ed. M. Averous, North-Holland, Amsterdam (1983).
- [11] D. von der Linde, J. Kuhl e H. Klingenberg, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1505 (1980).
- [12] R.A. Cowley, *J. Phys. (Paris)* **26**, 659 (1965).
- [13] P.G. Klemers, *Phys. Rev.* **148**, 845 (1966)
- [14] J. Menendez e M. Cardona, *Phys. Rev. B* **29**, 2 051 (1984).
- [15] A. Zawadowski e M. Cardona, *Phys. Rev. B* **42**, 10 732 (1990).
- [16] G. Abstreiter, M. Cardona, A. Pinczuk in *Light Scattering by Solids IV* (Topics in applied physics v.54-), M. Cardona e G. Güntherodt Springer Verlag (1984).
- [17] N. Mestres, M. Cardona, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1132 (1985).
- [18] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (Consultants Bureau, New York, 1959).
- [19] M. Cardona, *Physica C* **318**, 30 (1999).
- [20] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, 2^a edição, Clarendon Press, Oxford, 1983.
- [21] A.J. Stone, *Mol. Phys.* **29**, 1461 (1975).
- [22] G.F. Koster, J.O Dimmock, R.G. Wheeler e H. Statz, *Properties of the Thirty-Two Point Groups*, M.I.T. Press, Cambridge (MA), 1963; A. Kiel e S.P.S. Porto, *J. Mol. Spectrosc.* **32**, 458, 1969; E. Bright Wilson, Jr., J.C. Decius e P.C. Cross, *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Spectra*, McGraw-Hill, new York, 1955.; R. Loudon, *Adv. Phys.* **13**, 423, 1964.

- [23] R.L. Carlin, *Magneto-Chemistry*, Springer-Verlag, 1986
- [24] L.D. Landau e E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Addison Wesley, Reading, Mass., 1965.
- [25] G.T. Rado e H. Suhl, *Magnetism-A Treatise on Modern Theory and Materials*, Academic Press, N.Y., (1963).
- [26] Weiss, P., "L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique", *J. Phys. Théor. Appl.* **6**, 661 (1907).
- [27] F. Brailsford, *Physical Principles of Magnetism*, D. Van Nostrand Ltd., Londres, 1966.
- [28] R.M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer Ser. Solid State Sci., vol. 32, Springer, Berlin, Heidelberg, 1983.
- [29] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [30] T. Moriya, *Phys. Rev.* **117**, 635 (1960); **120**, 91 (1960).
- [31] S. Hübner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, N.Y.,N.Y., 1978.
- [32] J.H. Van Vleck, *The Theory od Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, 1932.

2 Sistema $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{R}=\text{Lu}, \text{Tm}, \text{Er},$ Yb)

*Resumo das
Propriedades Físicas*

Medidas Realizadas

Resultados

2.1 Histórico

Desde muitas décadas, o debate sobre a interação entre supercondutividade e magnetismo tem tomado lugar de destaque na física do estado sólido^[1]. Desde cedo se estabeleceu que a presença de impurezas magnéticas suprimem a supercondutividade, pelo menos nos compostos supercondutores puros e binários convencionais. No escopo da teoria BCS^[2] isto é perfeitamente compreensível, desde que a presença de momentos localizados é capaz de impedir a formação dos pares de elétrons spin “up”/spin “down” – pares de Cooper – responsáveis pela supercondutividade. O grande desafio sempre foi obtenção de estruturas onde coexistissem supercondutividade e uma rede ordenada de momentos magnéticos locais.

Na década de 70, a síntese de duas famílias de compostos, RMo_6S_8 (e RMo_6Se_8) e RRh_4B_4 , com R sendo uma terra-rara, permitiu que se observasse pela primeira vez a coexistência de supercondutividade e ordenamento local de momentos magnéticos para muitos membros da família das terras raras.^[3,4]

A poucos anos atrás, a descoberta da família dos borocarbeto supercondutores RNi_2B_2C ^[5] propiciou novo impulso à esta área, visto que nos últimos 20 anos, toda a discussão à respeito da interação entre magnetismo e supercondutividade ficou restrita aos supercondutores óxidos de alta temperatura crítica e aos férmion pesados.

Estes materiais abriram uma nova área de pesquisa em supercondutividade, a dos *Borocarbeto Supercondutores Quaternários e*

Multinários. Alguns fenômenos associados com a interação entre supercondutividade e magnetismo que os borocarbeto exibem nunca antes foram observados em qualquer material supercondutor mesmo nos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica.^[6]

À seguir comentaremos brevemente as principais propriedades físicas deste sistema que tornam seu estudo tão importante.

2.2 Propriedades Físicas

A estrutura cristalina destes materiais é tetragonal de corpo centrado. Como ilustrado na figura 2.1, consiste de planos de $R-C$ separados por camadas de Ni_2B_2 empilhadas ao longo do eixo c .

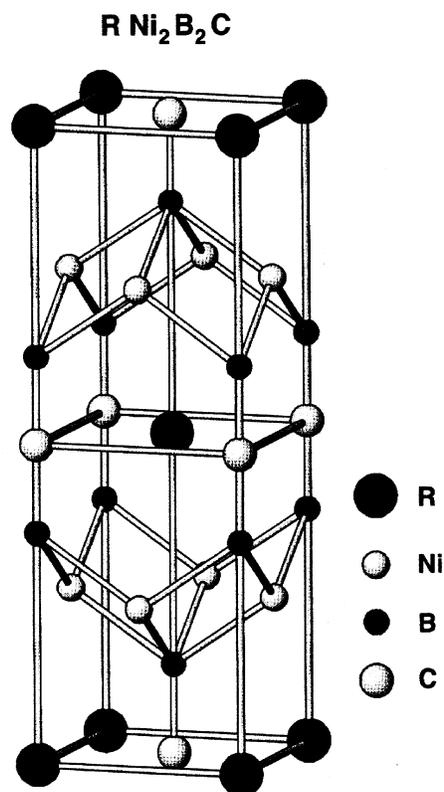


Figura 2.1 : cela unitária do composto RNi_2B_2C

Os membros desta série são supercondutores magnéticos para muitas das terras raras pesadas com camada semi-preenchida, como para $R=Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Lu^{3+}$ e Y^{3+} . Observando a forma da curva da variação de T_c com R esperaríamos que o composto contendo Yb fosse supercondutor à aproximadamente 12 K.^[7] Todavia, $YbNi_2B_2C$ não apresenta supercondutividade, pelo menos até 0,34 K, muito menos qualquer tipo de ordenamento magnético^[8]. Este composto, na realidade, tornou-se um dos poucos fermions pesados baseados no itérbio conhecidos, e é provavelmente o candidato à ser o exemplo canônico desta classe de materiais, que exibem correlações elétron-elétron muito fortes abaixo de uma temperatura característica conhecida como temperatura de Kondo.^[9]

Os membros desta série que apresentam ordenamento magnéticos são tipicamente antiferromagnéticos, com T_N comparável à T_C , como podemos observar na tabela abaixo para os borocarbeto magnéticos^[10] :

Tabela 2.1 : variação de T_C e T_N de acordo com a terra-rara

R	T_C (K)	T_N (K)	
Dy	6	11	$T_C < T_N$
Ho	8	8,5	$T_C \sim T_N$
Er	11	6,5	$T_C > T_N$
Tm	10,6	1,5	$T_C > T_N$

Os borocarbeto são a única série de compostos que possuem todas as possíveis combinações de T_C e T_N , apresentando uma razoável faixa de temperatura onde existe a coexistência entre magnetismo e supercondutividade.

Logo após sua descoberta, uma importante questão que surgiu foi à respeito do mecanismo de supercondutividade nestes materiais, se poderiam ser considerados supercondutores convencionais tipo BCS ou não. Cálculos de estrutura de bandas para os compostos não magnéticos $R=Lu, Y$ [11,12] indicam que os borocarbeto representam uma família de supercondutores convencionais ao invés de novos materiais com alta temperatura crítica e além disso, diferentemente dos cupratos de alta T_C , possuem forte caráter metálico tridimensional, com todos os átomos contribuindo para o caráter metálico.

Por outro lado, resultados recentes de medidas de espalhamento Raman eletrônico [13,14] vieram alterar a corrente compreensão à respeito do mecanismo de supercondutividade nestes materiais. As primeiras medidas de “gap” supercondutor neste sistema, apresentadas no trabalho de *In-Sang Yang et al* [13] para $R=Lu, Y$, indicaram alguns fatos intrigantes: apesar do comportamento do valor do “gap” 2Δ com a temperatura seguir muito bem o previsto pela teoria BCS, estranhamente mediu-se que o “gap” é anisotrópico, tendo valores diferentes para as simetrias B_{1g} , B_{2g} e A_{1g} , contradizendo o que a teoria BCS prevê e além disso, o comportamento da intensidade de espalhamento Raman para baixas frequências, isto é para $\omega \leq 2\Delta$, que é desprezível para todo supercondutor BCS bem comportado, é não nulo, de modo idêntico ao que ocorre nos supercondutores de alta T_C .

Esta questão ainda está em aberto e podemos considerar estes compostos como “supercondutores BCS aparentes”.

À seguir, comentaremos de modo pouco mais detalhado as principais propriedades físicas deste sistema.

2.2.1 Propriedades Magnéticas

Como as propriedades magnéticas variam bastante dependendo da terra rara envolvida, apresentaremos separadamente as propriedades para cada composto.

2.2.1.1 ErNi₂B₂C

A coexistência de supercondutividade e magnetismo neste composto foi observada através de medidas de calor específico e resistividade.^[15] Estudos de difração de nêutrons, tanto em policristais como em monocristais, indicam que os momentos do érbio experimentam um ordenamento antiferromagnético incomensurável, onde eles estão ordenados numa estrutura sinusoidal planar polarizada transversalmente se propagando ao longo do eixo $a(b)$ com os momentos de érbio paralelos ao eixo $b(a)$.^[16,17] O trabalho de *P.C. Canfield et al*^[18] fornece especulações sobre a possibilidade de *ErNi₂B₂C* experimentar uma transição para um estado fracamente magnético abaixo de 2,3 K. Estas especulações foram confirmadas no trabalho de *P.L. Gammel et al*^[23] onde se mostra a **coexistência** de supercondutividade e ferromagnetismo fraco para temperaturas abaixo de 2,5 K.

Dos estudos de Mössbauer de ¹⁶⁶Er mostrou-se que as taxas de relaxação dos spins de érbio exibem uma anomalia em $T_C = 11$ K, sugerindo que os elétrons nas bandas são acoplados por troca aos momentos 4f e são envolvidos na formação do estado supercondutor.^[19] Neste aspecto, os borocarbeto se distinguem dos supercondutores ternários RRh₄B₄ e RMo₆S₈ pois nestes é aceito que

os elétrons de condução não possuem interação apreciável com os spins das terras raras.

2.2.1.2 $TmNi_2B_2C$

Este composto possui a menor razão T_N/T_C dentre todos os borocarbeto magnéticos supercondutores. Sua estrutura magnética também é bastante diferente da dos demais compostos desta série : seus momentos magnéticos estão orientados ao longo do eixo c , enquanto que para $R = Dy, Ho$ e Er estão perpendiculares à este eixo.^[20]

O campo crítico $H_{c2}(T)$ é altamente anisotrópico abaixo de 6K, sendo $H_{c2}(\perp c) = 2H_{c2}(\parallel c)$, o que é consistente com a anisotropia na susceptibilidade magnética no estado normal, $\chi_{H\parallel c} > \chi_{H\perp c}$.^[21]

Medidas de calor específico têm sido interpretadas sugerindo que as camadas de $Tm-C$ ordenam-se ferromagneticamente e que estas camadas ferromagnéticas são fracamente acopladas antiferromagneticamente. Magnons ferromagnéticos bidimensionais, devido à estas camadas alinhadas ferromagneticamente, contribuem para o alto valor do termo gama no calor específico em baixas temperaturas.^[22]

2.2.1.3 $LuNi_2B_2C$ e $YbNi_2B_2C$

Estes composto, são os únicos contendo terras raras não magnéticas da série. Como a única contribuição não paramagnética vem justamente dos íons R^{3+} , já que os átomos de níquel não se

ordenam magneticamente nestes^[24] materiais, estes compostos não apresentam qualquer tipo de ordenamento magnético.

2.2.2 Fônons e Espalhamento Raman

Os sítios atômicos para a cela unitária do grupo espacial $I4/mmm$ (D_{4h}^{17}) estão distribuídos de acordo com a tabela abaixo.^[25]

Tabela 2.2: Sítios atômicos na notação de Wyckoff, e sua simetria

Átomo	Notação de Wyckoff	Simetria do Sítio
R	2a	4/mmm (D_{4h})
Ni	4d	$\underline{4}m2$ (D_{2d})
B	4e	4mm (C_{4v})
C	2b	4/mmm (D_{4h})

Utilizando o método de análise do fator de grupo (vide ref. 9 do cap. 1), obtemos que a representação irredutível que resulta da ocupação de cada um dos sítios no grupo espacial D_{4h}^{17} é :

$$C_{4v} = A_{1g}(R) + A_{2u}(IV) + E_g(R) + E_u(IV)$$

$$D_{2d} = A_{2u}(IV) + B_{1g}(R) + E_g(R) + E_u(IV)$$

$$D_{4h} = A_{2u}(IV) + E_u(IV)$$

onde R indica modo ativo em Raman e IR ativo em infravermelho.

Temos assim, 4 modos ativos em Raman : A_{1g} (vibração do átomo de B) ; B_{1g} (vibração do átomo de Ni); 2 E_g (vibração dos átomos de Ni e B). Na figura 2.2, apresentamos as simetrias e vetores de alongação para os modos ativos em Raman como calculados no trabalho de J. Hartmann et al.^[26]

Inicialmente, se acreditou que os modos A_{1g} e B_{1g} que modulam a ligação $Ni-B$ fossem importantes para o estado de pareamento⁶ e que nestes modos efeitos de renormalização⁷ fossem ocorrer.^[33,34] Porém, como demonstrado em inúmeros trabalhos de difração de nêutrons^[27-31] nenhum destes modos devem apresentar efeitos de renormalização devido à presença da supercondutividade. Aqueles que apresentam estes efeitos estão longe de centro da zona de Brillouim.

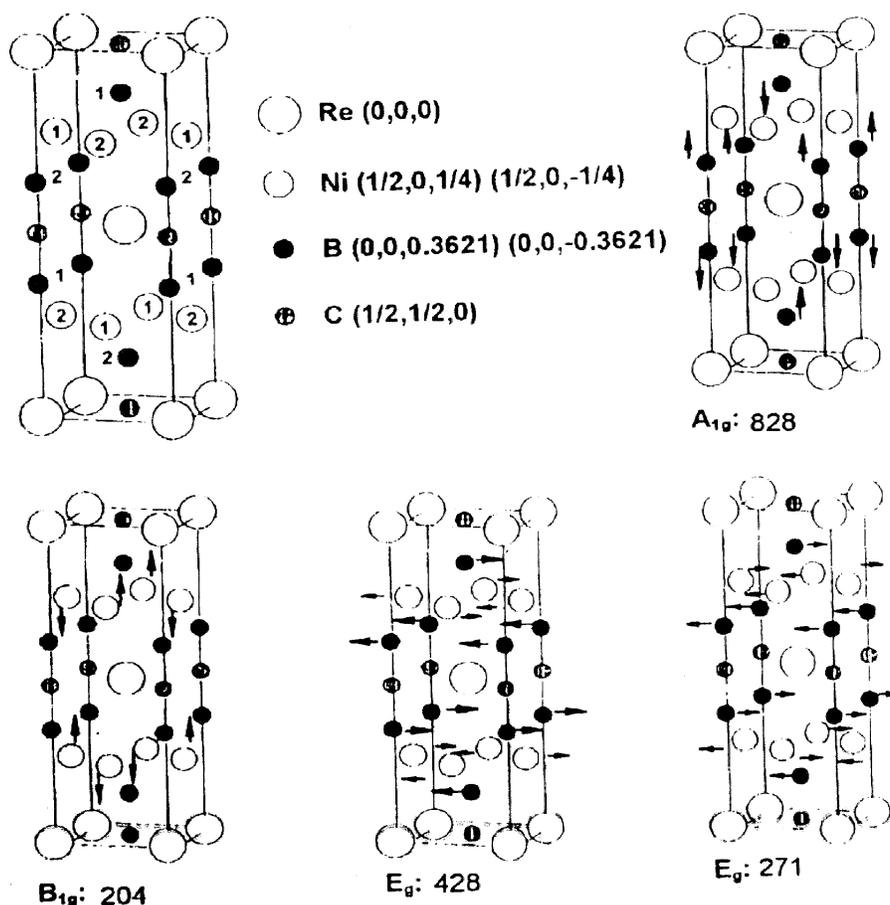


Figura 2.2 : Modos normais de vibração ativos em Raman^[26]

⁶ Para uma leitura básica à respeito de supercondutividade e formação do estado supercondutor, veja cap. 10 na ref. 32

⁷ A mudança do estado normal para o supercondutor acarreta alterações tanto na parte real como imaginária dos fônons conhecidas como efeitos de renormalização. Não cabe aqui uma descrição mais detalhada do processo de renormalização dos fônons devido à supercondutividade, mas o leitor pode consultar a ref. 5 indicada no cap. 1 deste trabalho para uma visão básica do processo de renormalização.

2.3 Medidas Realizadas e Análise

Apresentamos agora as medidas realizadas e os resultados que dividiremos em duas partes. Na primeira apresentamos um estudo dos fônons presentes e sua evolução com a temperatura. Numa segunda parte, apresentamos um estudo das excitações de campo cristalino na amostra contendo *Er*. Os cristais utilizados nestas medidas foram crescidos pelo Dr. P.C. Canfield, do Ames Laboratory, do Dep. de Física e Astronomia da Iowa State University.

2.3.1 Espalhamento Raman por Fônons

Praticamente todas as medidas de espalhamento Raman com a

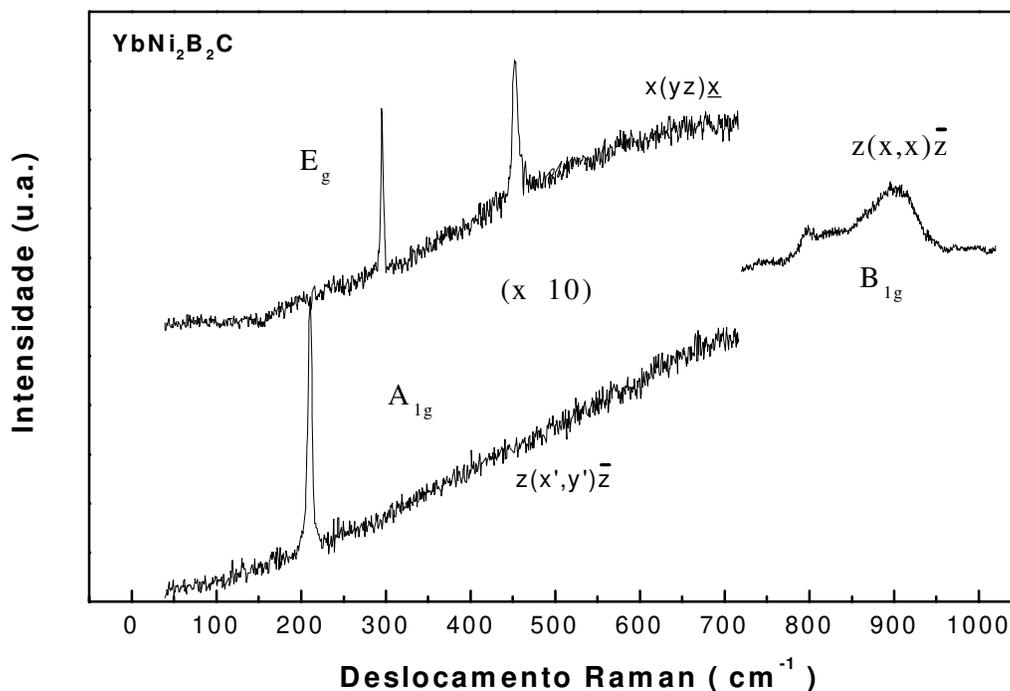


Figura 2.3 : Espectros Raman mostrando os diversos modos ativos e suas

temperatura foram feitas no plano ab da amostra, ou seja, somente os modos A_{1g} e B_{1g} puderam ser observados, isto devido à qualidade da superfície da amostra no plano ac . No caso da amostra de Yb, em alguns cristais pudemos observar o modo E_g . Na figura 2.3, ilustramos para a amostra contendo Yb, todos os modos Raman permitidos para este sistema : B_{1g} (205 cm^{-1}); A_{1g} (805 e 875 cm^{-1}); $2E_g$

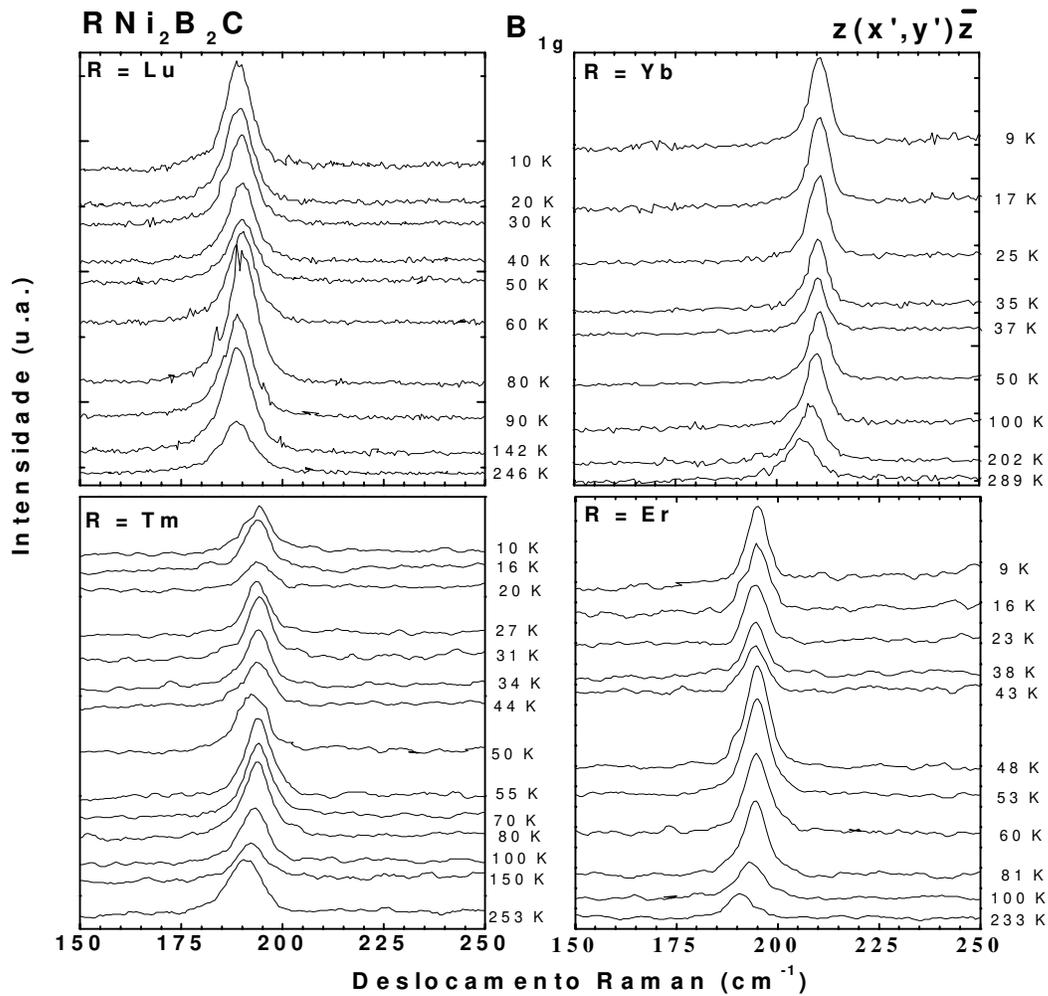


Figura 2.4 : Evolução do modo B_{1g} com a temperatura.

(310 e 480 cm^{-1}). O modo A_{1g} parece consistir de duas estruturas. Na verdade temos um modo relacionado ao ^{11}B e outro ao ^{10}B , o que pode ser facilmente visto comparando-se a razão entre as duas massas destes isótopos e as frequências dos dois modos. Isto já foi notado antes, no trabalho de *T.Hirata e H. Takeya*.^[34]

Na figura 2.4 abaixo, apresentamos a evolução com a temperatura do modo B_{1g} para todas as amostras deste sistema,

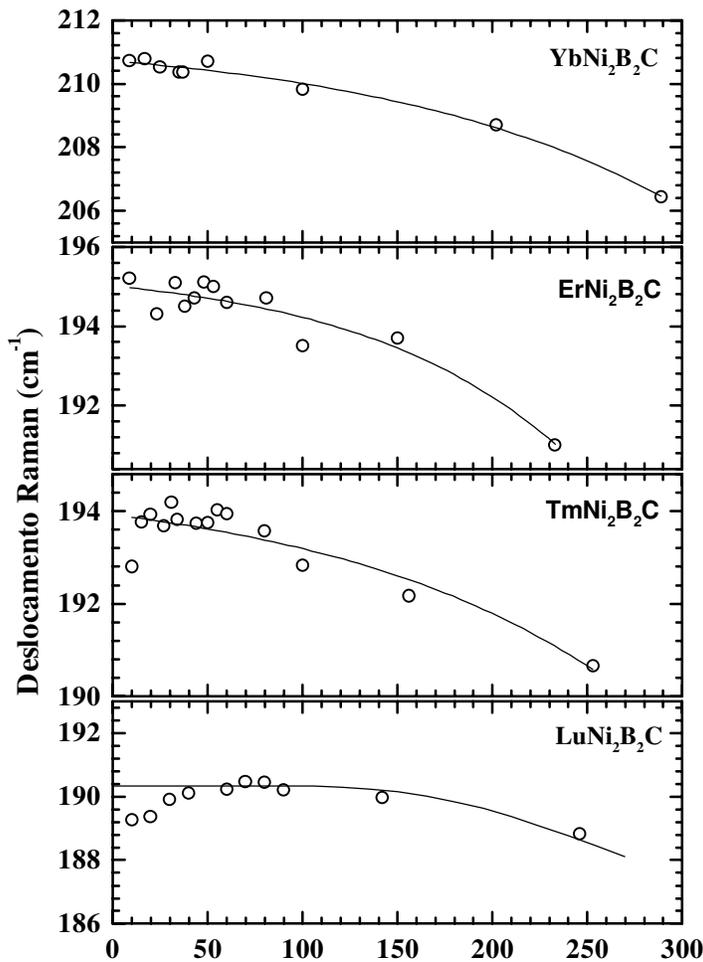


Figura 2.5 : Comportamento da frequência do modo B_{1g} com a temperatura. A linha sólida representa o ajuste de acordo com o modelo de decaimento em dois fônons (eq. 1.2.17).

medido na polarização $z(x',y')z$. Através destas medidas, analisamos o comportamento da frequência deste fônon com a temperatura, bem como sua largura de linha, o que será mostrado mais à frente.

A mesma análise poderia ter sido feita para o modo A_{1g} . Porém, como se trata de um modo bastante largo, o ajuste ficaria um

pouco prejudicado.

Utilizamos os modelos apresentados no Capítulo 1 para a análise da frequência e largura de linha do modo B_{1g} .

Na figura 2.5 temos a frequência do fônon em função da temperatura para todas as amostras. A forma de linha utilizada foi a lorentziana 1.2.14, donde obtemos além da frequência do modo, também sua largura. A linha sólida representa o ajuste feito com a expressão (1.2.17), considerando a integral do coeficiente de expansão térmica linear como sendo $\int_0^T \alpha(T')dT' = A + BT$. Este ajuste leva em conta apenas a

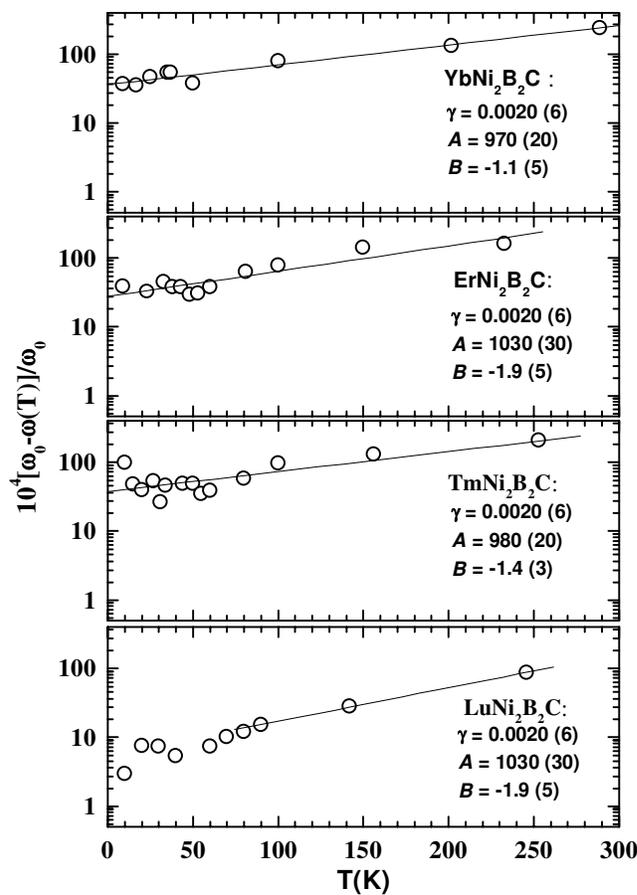


Figura 2.6 : Gráfico semi-log mostrando a concordância do comportamento da frequência em função da temperatura com o modelo representado pela eq. 1.2.17 .

contribuição relacionada à expansão térmica, desprezando processos de decaimento em outros fônons. Como pode ser observado o ajuste é muito bom, indicando que estes outros processos de decaimento não devem ser importantes.

Para ilustrar a dependência da frequência com a expressão (1.2.17), mostramos na figura 2.6 o gráfico em escala semi-log de $[\omega_0 - \omega(T)]/\omega_0$ versus T

que, como pode ser visto, possui o comportamento linear já esperado. Com estes gráficos realizamos um ajuste mais exato dos parâmetros γ , A e B , que estão apresentados nos gráficos da figura 2.6.

Passemos agora a analisar o comportamento da largura de linha em função da temperatura, ilustrado na figura 2.7. Em linhas tracejadas estão as curvas esperadas pelo modelo de *Klemers*⁸ de decaimento de um modo ótico em dois modos acústicos de frequências opostas, o que é resumido na expressão 1.2.19. As linhas

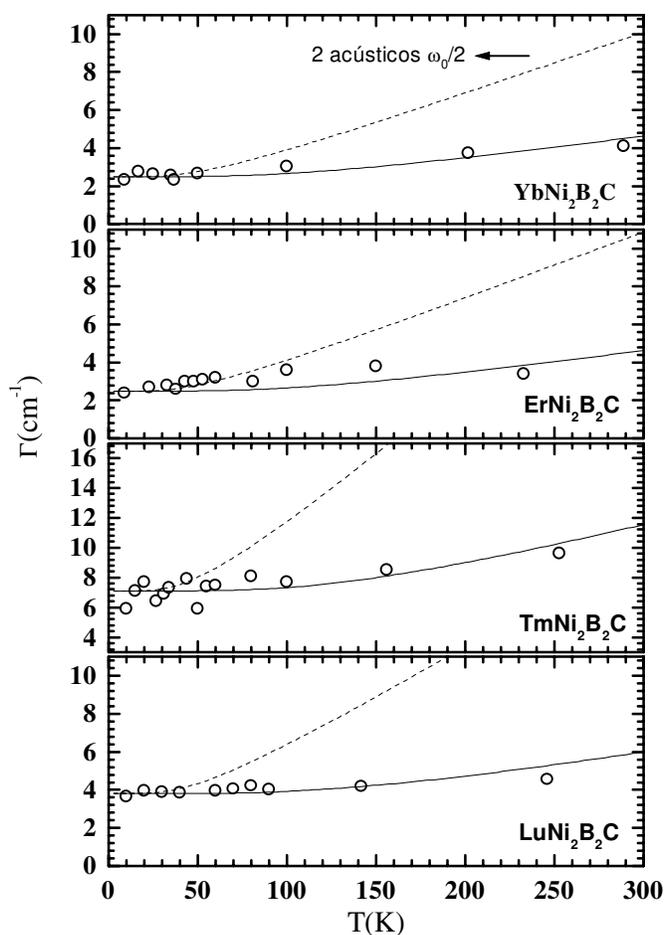


Figura 2.7 : Comportamento da largura de linha com a temperatura. As linhas pontilhadas representam o comportamento esperado para o decaimento em dois modos acústicos de acordo com o modelo de *Klemers*. As linhas sólidas servem apenas como guias para evidenciar o comportamento da largura experimental.

sólidas servem apenas como guias para evidenciar o comportamento da largura de linha experimental. Conforme já comentado, para o caso do comportamento da frequência com a temperatura não é esperado que haja qualquer processo importante de decaimento do modo B_{1g} em outros modos; isto também fica evidenciado através do comportamento da largura de linha, que é bem menor do que o esperado pelo modelo de *Klemers*.

Para a justificativa deste comportamento, é necessário o conhecimento das relações de dispersão para os fônons neste sistema.

Para isso, apresentamos na figura 2.8 as curvas de dispersão para os

⁸ Ver ref. 13 do capítulo 1 para maiores detalhes.

modos ativos neste sistema que estão próximos em energia do modo B_{1g} , extraídas do trabalho de *P. Dervenegas et al.*^[27]

Para que o fônon B_{1g} , à 200 cm^{-1} ($24,7 \text{ meV}$), no ponto Γ possa sofrer um processo anarmônico de decaimento em dois fônons acústicos do mesmo ramo, com vetores de onda opostos, deveríamos ter na relação de dispersão um ramo acústico no ponto Γ à aprox. $12,3 \text{ meV}$, o que não se observa. Deste modo, não é possível que o modo B_{1g} sofra decaimento, justificando o fato dos dados estarem abaixo do que deveríamos esperar pelo modelo de *Klemers*.

2.3.1.1 Conclusões

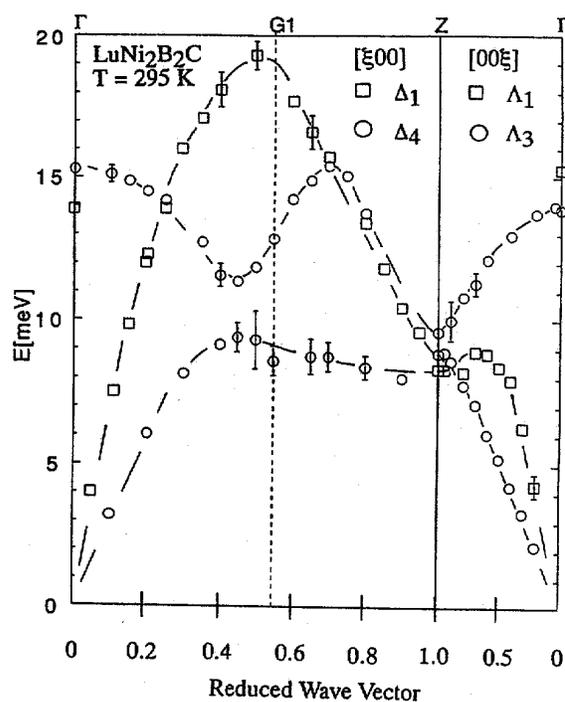


Figura 2.8 : Relação de dispersão para os modos de mais baixa energia de $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ^[27]

Após extensivo estudo dos fônons neste sistema, concluímos que não apresentaram qualquer tipo de anomalia devido à transição supercondutora.

Isto é coerente com resultados obtidos nas refs. 27-29, onde apenas os ramos $\Delta_4[\xi 00]$ na vizinhança do ponto G_1 apresentaram anomalias devido à supercondutividade.

Do mesmo modo, nenhuma anomalia foi também

observada para o férmion pesado $YbNi_2B_2C$.

2.3.2 Excitações de Campo Cristalino em $ErNi_2B_2C$

O estudo das excitações de campo cristalino são importantes nestes materiais para uma melhor compreensão do magnetismo neste sistema, que apresenta, como já comentado, características

extremamente curiosas, como coexistência de FF e supercondutividade.

Dentre as técnicas que podem ser empregadas como sonda para o estudo de interações de campo cristalino, destacamos as seguintes :

Medidas de Susceptibilidade Magnética, pois como já comentado no capítulo introdutório, a suscetibilidade magnética deve apresentar comportamento anômalo devido à presença dos níveis eletrônicos desdobrados pelo campo cristalino.

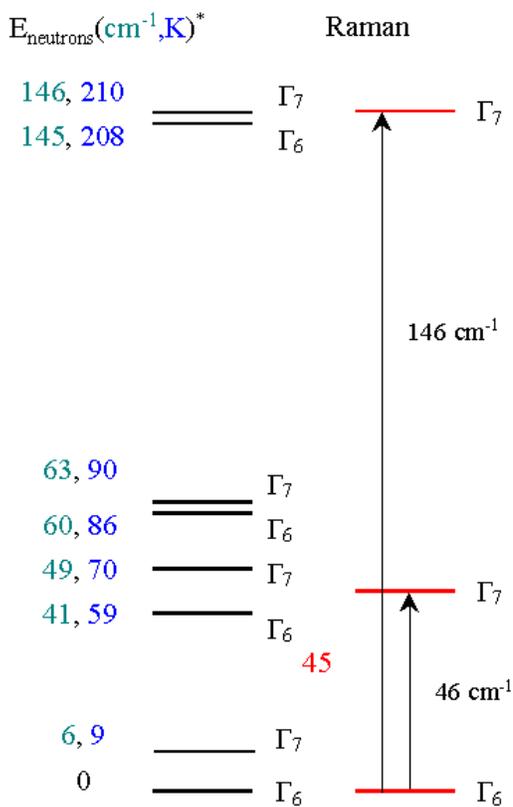


Figura 2.9 : Esquema de níveis obtido por difração de nêutrons^[36], à esquerda, e as transições observadas por Raman, à direita.

Calor específico, que de modo semelhante a susceptibilidade magnética, apresenta anomalia em seu comportamento devido à população dos níveis eletrônicos (anomalia de Schottky).

Espalhamento Raman, que como já comentado no Capítulo 1, quando as regras de seleção assim o permitem, possibilita observar diretamente as transições eletrônicas.

Neste caso específico, utilizaremos as 3 técnicas em conjunto para obter informações sobre os níveis de energia esperados para o desdobramento do estado fundamental do íon Er^{3+} .

O estado fundamental do íon livre é $^4I_{15/2}$. Sob a ação de um campo cristalino com simetria tetragonal D_{4h} , este estado se desdobra

em 8 dubletos, sendo 4 $\bar{\Gamma}_6^+$ e 4 $\bar{\Gamma}_7^+$ com estado fundamental sendo $\bar{\Gamma}_6^+$.^[35] Estes estados devem se arranjar de acordo com o esquema de níveis ^[36] representado na figura 2.9.

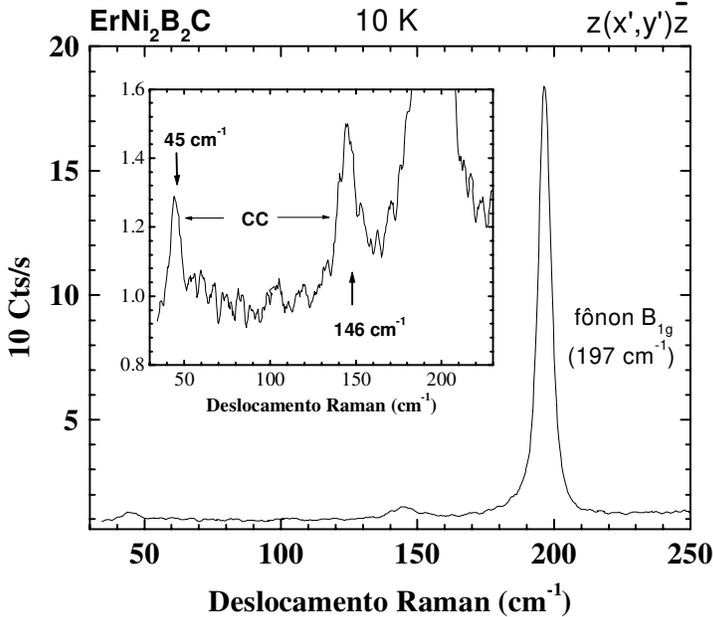


Figure 2.10: Espectro Raman à 10 K para polarização $z(x'y')z$, mostrando as estruturas que correspondem às transições de campo cristalino. É também mostrado o modo B_{1g}

Para um íon localizado num sítio com simetria D_{4h} , as transições

permitidas por Raman são as seguintes, de acordo com o trabalho de *Kiel e Porto*^[37], onde mostramos também os elementos do tensor Raman permitidos

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}_6^+ \rightarrow \bar{\Gamma}_6^+; \bar{\Gamma}_7^+ \rightarrow \bar{\Gamma}_7^+ & \quad (xx+yy); zz; (yz,zx) \\ \bar{\Gamma}_6^+ \rightarrow \bar{\Gamma}_7^+ & \quad (xx-yy); xy; (yz,zx) \end{aligned}$$

Na figura 2.10 mostramos o espectro Raman com a polarização $z(x',y')z$ à 10 K onde vemos duas estruturas à 45 cm^{-1} e 146 cm^{-1} que interpretamos como sendo transições de campo cristalino, possuindo as mesmas regras de polarização que a transição $\bar{\Gamma}_6^+ \rightarrow \bar{\Gamma}_7^+$. Estas duas transições estão indicadas no diagrama da figura 2.9.

Na figura 2.11 mostramos a evolução destas duas estruturas com a temperatura. A primeira estrutura à 46 cm^{-1} pode ser visualizada somente até 76 K; acima disto a largura de linha se torna muito grande e o pico não pode mais ser resolvido. A outra estrutura à 146 cm^{-1} permanece com sua largura de linha e frequência praticamente inalteradas até aproximadamente 174 K, onde não mais

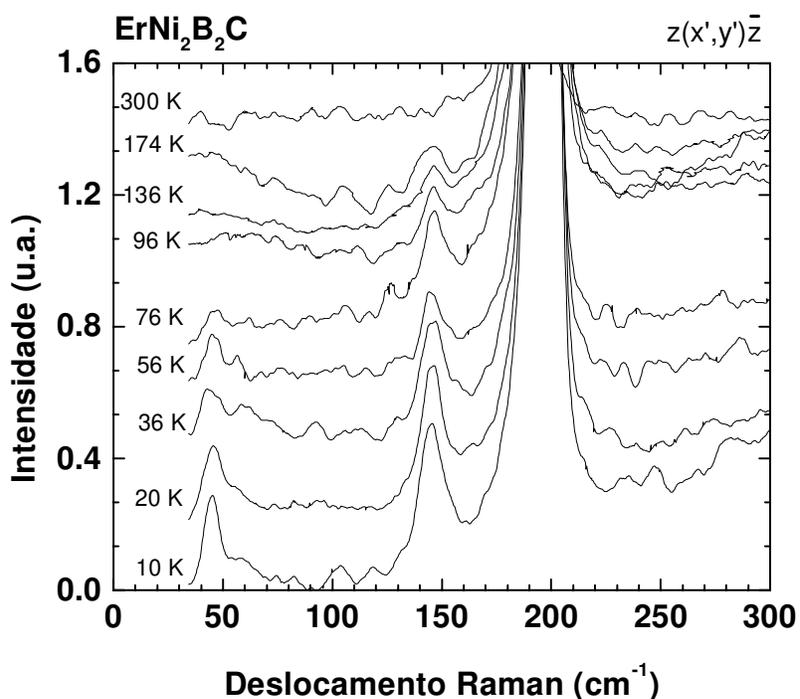


Figure 2.11: Evolução com a temperatura das transições de campo cristalino

de aproximadamente 120 K no esquema de níveis que separa os últimos dois dubletos do resto dos estados : para temperaturas menores do que esta não há energia suficiente para promover as transições

pode ser resolvida.

Na figura 2.12

mostramos o

comportamento da

frequência e largura

de linha desta

última estrutura,

juntamente com o

fônon B_{1g} , o que

evidencia este

último comentário.

Isto pode ser

entendido

observando-se o

“gap” de

eletrônicas para os últimos estados e com isso a largura de linha praticamente não muda.

Atingida esta temperatura, passamos a ter transições entre todos os dubletos e a largura de linha aumenta de tal modo que a estrutura já não pode mais ser resolvida.

Como já comentado no capítulo introdutório, a susceptibilidade magnética pode também apresentar características interessantes devido à presença de excitações de campo cristalino. Estas características incluem forte anisotropia e distorção da forma da linha paramagnética, esperada para seguir uma Curie-Weiss.

Para o caso do íon Er^{3+} , ocupando um sítio de simetria tetragonal, a hamiltoniana do sistema pode ser escrita como :

$$\hat{H} = \mu_B \vec{J} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + A_{20}O_{20} + A_{40}O_{40} + A_{44}O_{44} + A_{60}O_{60} + A_{64}O_{64}$$

(2.3.2.1) onde \vec{J} corresponde ao operador de momento angular, \vec{g} é o chamado *tensor g*, \vec{H} é o campo magnético, os elementos A_{ij} são fatores constantes e os elementos O_{ij} são os operadores equivalentes de Stevens,^[38] dados em termos dos operadores de momento angular J, J_z, J_+, J_- como :

$$O_{20} = 3J_z^2 - J(J+1)$$

$$O_{22} = \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)$$

$$O_{40} = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$$

$$O_{44} = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$$

$$O_{60} = 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$$

$$O_{64} = \frac{1}{2}\left\{ (11J_z^2 - J[J+1] - 38)(J_+^4 + J_-^4) \right\}_S$$

onde a notação $\{A,B\}$ indica

$$\frac{1}{2}(AB+BA).$$

Estes operadores descrevem a interação do campo cristalino com o íon magnético.

Podemos escrever a hamiltoniana 2.3.2.1 de modo mais simplificado como

$$\hat{H} = \mu_B \vec{J} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + \hat{H}_{CC} \quad (2.3.2.2)$$

Na figura 2.13 mostramos a susceptibilidade magnética para o composto de Er. É bastante clara a diferença de comportamento da susceptibilidade quando o campo é aplicado paralelo ao eixo c e perpendicular à ele. Esta forte anisotropia provém justamente do primeiro termo da hamiltoniana (2.3.2.2) visto que teremos para cada direção, considerando o eixo c paralelo ao eixo z e a orientação perpendicular à c como sendo o eixo x :

$$\hat{H}_{\parallel} = \mu_B J_z g_z H_z + \hat{H}_{CC} \quad (2.3.2.3a)$$

$$\hat{H}_{\perp} = \mu_B J_x g_x H_x + \hat{H}_{CC} \quad (2.3.2.3b)$$

Considerando as transições vistas por *Gasser et al*, o Dr. George B. Martins do *National High Magnetic Field Laboratory* da *Florida State University*, Tallahassee, Florida, EUA, realizou uma simulação

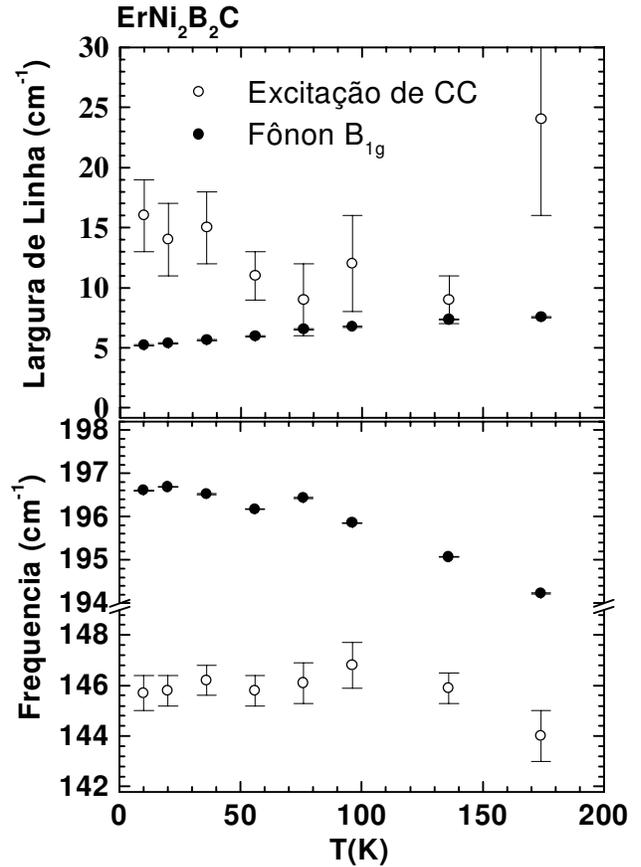


Figure 2.12 : Comportamento da largura de linha e frequência para a transição de campo cristalino de mais alta energia e também do modo B_{1g} .

preliminar para a susceptibilidade, para as duas orientações, o que está indicado em linhas sólidas na figura 2.13, utilizando as hamiltonianas (2.3.2.3a,b). Observamos que não há uma boa concordância entre a susceptibilidade experimental e a simulação, principalmente à baixas temperaturas.

Existem duas razões principais para isto. A primeira delas é que não foi considerado no cálculo misturas de configurações, ou seja, a simulação levou em conta apenas contribuições dos estados do multiplete fundamental, o que à princípio parece uma boa aproximação, visto que o próximo estado está à aproximadamente 4000 cm^{-1} . Além disso, para baixas temperaturas, começamos à ter contribuições vindas do ordenamento antiferromagnético dos íons de Er^{3+} , que ocorre à $T_N^{\text{Er}} = 6\text{K}$.

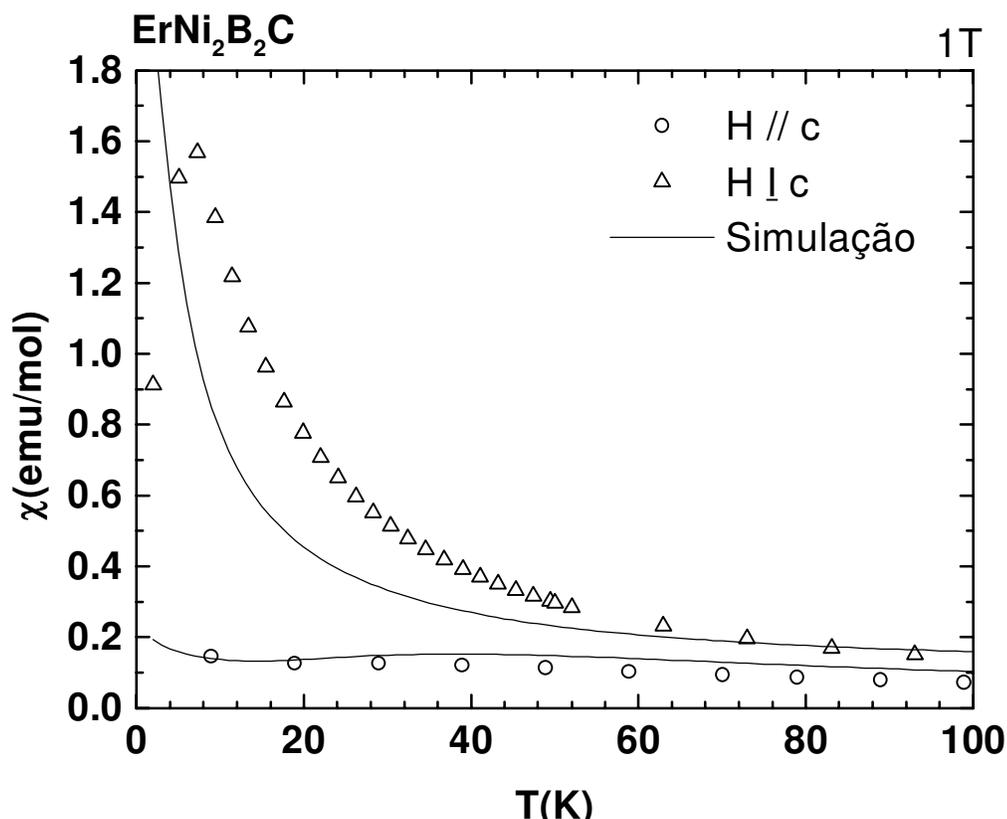


Figura 2.13 : Susceptibilidade magnética para campo aplicado na direção do eixo c e paralelo à este. As linhas sólidas representam o ajuste com os níveis indicados no texto.

O calor específico também pode fornecer muitas informações à respeito do esquema de níveis de campo cristalino. A contribuição ao calor específico vinda dos níveis eletrônicos (anomalia de Schottky) pode ser calculada do modo que se segue.

O calor específico molar à volume constante⁹ pode ser escrito como

$$c_v = R \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) \quad (2.3.2.4)$$

onde Z é a função de partição do sistema e $R=8,31\text{J/mol K}$ é a constante dos gases ideais. Para os 8 dubletos do estado fundamental

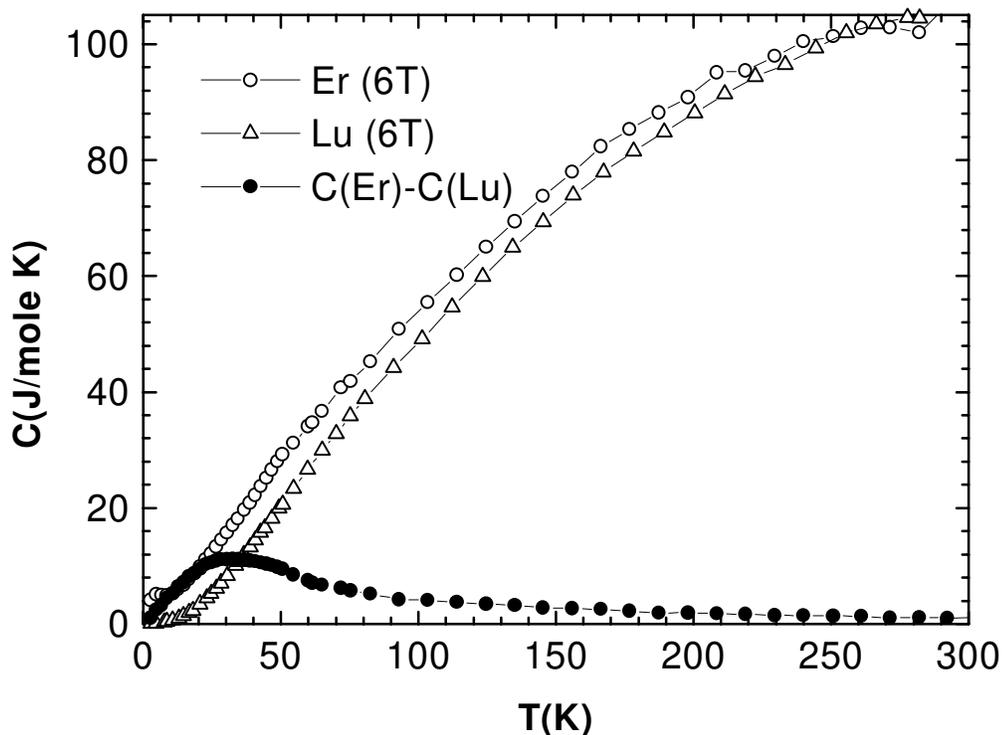


Figura 2.14 : Calor específico para amostra de Er, Lu à 6T e também a diferença entre as curvas.

do íon Er^{3+} podemos escrever a função de partição como sendo :

⁹ Como estamos tratando de sólidos a diferença entre o calor específico à volume constante e à pressão constante é desprezível.

$$Z = 2 \left[1 + \sum_{i=1}^7 e^{-E_i/kT} \right] \quad (2.3.2.5)$$

onde E_i corresponde à energia do i -ésimo dubleto.

Além destas contribuições ao calor específico, temos que lembrar das contribuições eletrônicas e fonônicas que podem mascarar as contribuições de campo cristalino. Pensando nisso, para uma análise mais exata do campo cristalino no composto de Er^{3+} , medimos o calor específico deste material juntamente com o composto isoestrutural contendo Lu^{3+} . Ambas as medidas foram realizadas à alto campo (6 T) de modo a destruir as contribuições devidas à supercondutividade e ordenamento antiferromagnético à 6K no caso do Er^{3+} .

Na figura 2.14 apresentamos as medidas de calor específico para estes dois compostos citados e também a diferença entre o calor específico do Er^{3+} e Lu^{3+} . Esta diferença deve conter apenas as contribuições dos níveis de energia desdobrados pela ação do campo cristalino e possui a forma característica apresentada na curva representada com círculos sólidos da figura 2.14.

A entropia do sistema também pode ser obtida da medida. Visto que $c = T \frac{\partial S}{\partial T}$, a entropia vale $S = \int_0^T \frac{c(T')}{T'} dT'$, ou seja basta integrar a curva de c/T versus T para se obter a entropia. Isto é mostrado na escala à direita na figura 2.15.

Lembrando que a entropia está relacionada ao número Ω de estados acessíveis ao sistema, em sua definição microscópica, por $S = R \ln \Omega$, temos que para altas temperaturas, onde todos os níveis estão populados, que o comportamento limite da entropia deve ser $\lim_{T \rightarrow \infty} S = R \ln(2J+1)$, pois $2J+1$ é justamente a degenerescência do

multiplete J . Para o caso do Er^{3+} , $J=15/2$ e portanto $\lim_{T \rightarrow \infty} S = R \ln(2^3) = 3R \ln(2)$

Da figura 2.15, vemos que o número de estados concorda perfeitamente com o esperado pela análise da entropia.

Fizemos também uma simulação utilizando (2.3.2.4) e (2.3.2.5) mantendo fixas as energias dos níveis $E_3= 45 \text{ cm}^{-1}$ e $E_7=146 \text{ cm}^{-1}$ observadas por Raman. Mostramos os resultados da simulação obtida com os níveis de energia da ref. 36 e também da melhor simulação obtida na figura 2.16 . Os níveis obtidos com esta simulação são mostrados na figura 2.17.

Comparando-se os níveis obtidos no trabalho de *Gasser* na ref. 36 com os obtidos com o auxílio de calor específico vemos que são qualitativamente parecidos.

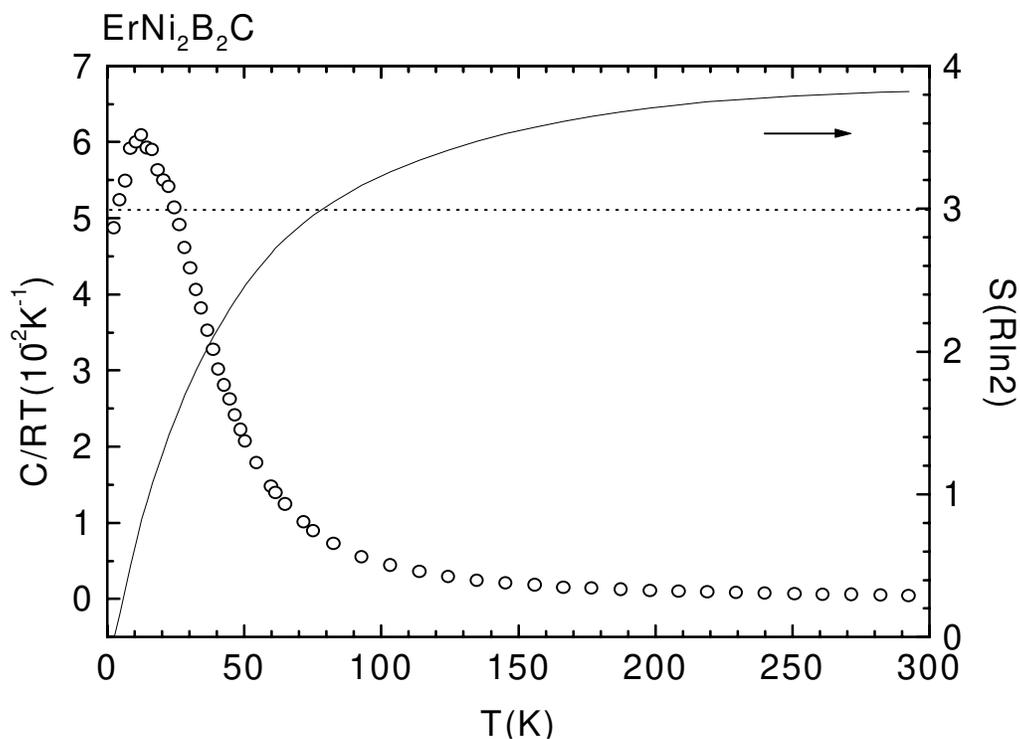


Figura 2.15 Curvas de C/T , à esquerda e entropia, à direita, em função da temperatura

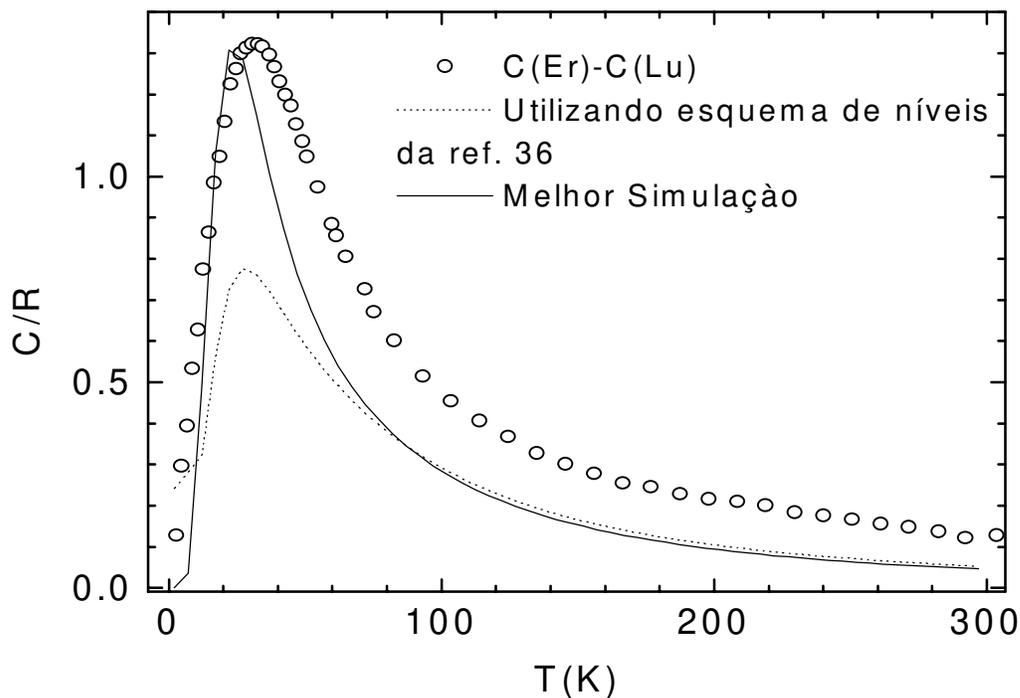


Figura 2.16: Medida experimental da contribuição dos níveis eletrônicos ao calor específico $C(\text{Er})-C(\text{Lu})$ juntamente com a simulação utilizando o esquema de níveis de [36] (linha pontilhada) e a melhor simulação obtida (linha sólida) com os níveis da figura 2.17

2.3.2.1 Conclusões

Através de nossos experimentos de Espectroscopia Raman, pudemos observar 2 transições diretas entre níveis de campo cristalino do íon Er^{3+} . Utilizando os valores destas energias, juntamente com resultados de calor específico, foi possível obter todos os níveis para o desdobramento do estado fundamental do íon Er^{3+} . Este resultado é muito importante pois, através dele é possível obter a hamiltoniana 2.3.2.11 que descreve as propriedades magnéticas deste sistema. Como se sabe que os elétrons 4f estão envolvidos na formação do estado supercondutor,^[19] o conhecimento

desta hamiltoniana pode ser utilizado na construção de modelos que descrevem o mecanismo supercondutor nestes materiais, mecanismo este ainda não totalmente elucidado, conforme já discutido na parte introdutória.

Infelizmente, como também já comentado, as medidas de susceptibilidade magnética não foram muito úteis na obtenção dos níveis de campo cristalino.

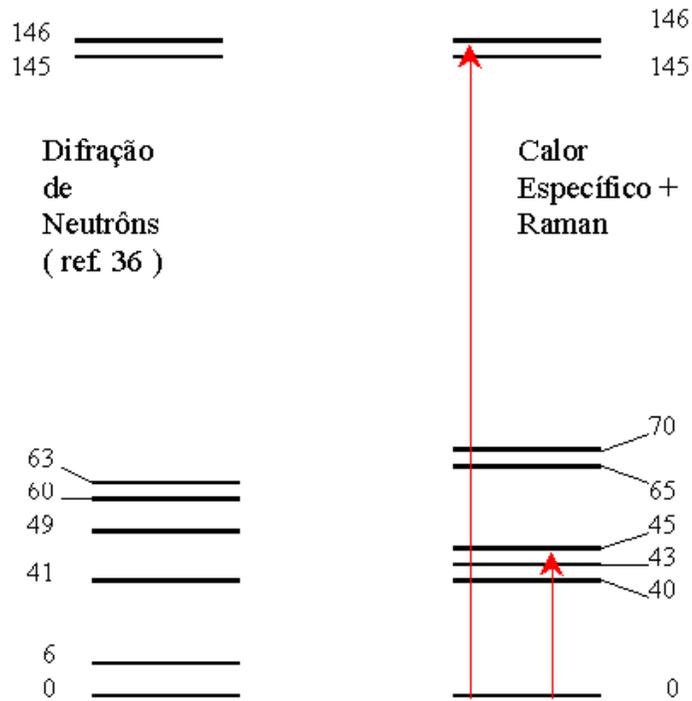


Figure 2.17 : Comparação entre o esquema de níveis de nêutrons e o obtido através de espectroscopia Raman e calor específico.

2.4 Referências

- [1] Para uma breve revisão : K. Buschow, E. Wohlfarth, eds., *Ferromagnetic Materials* , Elsevier, Amsterdã (1990), cap. 6; M.B. Maple, O. Fisher,eds., *Superconductivity in Ternary Compounds II*, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [2] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [3] H. Eisaki, H Takagi et al, *Phys. Rev.* **B 50**, 647 (1994).

- [4] M.Y. Kupriyanov, A.I. Morozov, *Fizika Metallov I Metallovedenie* **53**, 1069 (1982).
- [5] R.J. Cava et al, *Nature* **367**, 146 (1994); R.J. Cava et al, *Nature* **367**, 252 (1994); T. Siegrist et al, *Nature* **367**, 254 (1994).
- [6] L.C. Gupta, *Philosophical Magazine B*, **77**, 717 (1998).
- [7] L.C. Gupta, *Physics B* **223/224**, 56 (1996).
- [8] A. Yaskar, N.K. Budraa, W.P. Beyermann, P.C. Canfield, S.L. Bud'ko, *Phys. Rev. B* **54**, R3772 (1996).
- [9] P.C. Canfield, P.L. Gammel, D.J. Bishop, *Physics Today* **51**, 40 (1998).
- [10] L.C. Gupta, *J. Alloys Comp.* **262-263**, 22, (1997).
- [11] L.F. Matheiss, *Phys. Rev. B* **49**, 13 279 (1994).
- [12] W.E. Pickett, D.L. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3702 (1994).
- [13] In-Sang Yang, M.V. Klein, S.L. Cooper, P.C. Canfield, B.K. Cho, Sung-Ik Lee, cond-mat/9910087.
- [14] In-Sang Yang, M.V. Klein, T.P. Devereaux, I.R. Fisher, P.C. Canfield, cond-mat/9912492.
- [15] J.W. Lynn et al, *Phys. Rev. B* **55**, 6584 (1997).
- [16] S.K. Sinha, J.W. Lynn, T.E. Grigereit, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarajan, C. Godart, *Phys. Rev. B* **51**, 681 (1995).
- [17] J. Zarestky, C. Stassis, A.I. Goldman, P.C. Canfield, P. Devernegas, B.K. Cho, D.C. Johnston, *Phys. Rev. B* **51**, 678 (1995).
- [18] P.C. Canfield, S.L. Bud'ko, B.K. Cho, *Physica* **262**, 249 (1996); B.K. Cho, P.C. Canfield, L.L. Miller, D.C. Johnston, W.P. Beyermann, A. Yartskar, *Phys. Rev. B* **52**, 3684 (1995).
- [19] P. Bonville, J.A. Hodges, C. Vaast, E. Aleno, C. Godart, L.C. Gupta, Z. Hossain, R. Nagarajan, G. Hilscher, H. Michor, *Z. Phys. B* **101**, 511 (1996).

- [20] J.W. Lynn, S.K. Sinha, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarajan, C. Godart, *Physica B* **224**, 66 (1994); J.W. Lynn, S. Skan Thakumar, Q. Huang, S.K. Sinha, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarajan, C. Godart, *Phys. Rev. B* **212**, 1 (1995).
- [21] B.K. Cho, Xu Ming, P.C. Canfield, L.L. Miller, D.C. Johnston, *Phys. Rev. B* **52**, 3676 (1995).
- [22] R. Movshovich, M.F. Hundley, J.D. Thompson, P.C. Canfield, B.K. Cho, A.V. Chubukov, *Physica C* **227**, 381 (1994).
- [23] P.L. Gammel, B. Barber, D. Lopez, A.P. Ramirez, D.J. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2497 (2000).
- [24] B. J. Suh, F. Borsa, D.R. Torgeson, B.K. Cho, P.C. Canfield, D.C. Johnston, J.Y. Rhee, B.N. Harmon, *Phys. Rev. B* **53**, R6022 (1996).
- [25] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience, 1960, N.Y.
- [26] J. Hartmann, F. Gompf, B. Renker, *Journal of Low Temperature Physics* **105**, 1629 (1996).
- [27] P. Dervenegas, M. Bullock, J. Zarestky, P. Canfield, B.K. Cho, B. Harmon, A.I. Goldman, C. Stassis, *Phys. Rev. B* **52**, R9839 (1995).
- [28] H. Kawano, H. Yoshizawa, H. Takeya, K. Kadowaki, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4628 (1996).
- [29] C. Stassis, A.I. Goldman, *Journal of Alloys and Compounds* **250**, 603 (1997).
- [30] I.K. Yanson, V.V. Fisun, A.G.M. Jansen, P. Wyder, P.C. Canfield, B.K. Cho, C.V. Tomy, D. Mck. Paul, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 935 (1997).
- [31] M. Bullock et al, *Phys. Rev. B* **57**, 7926 (1998).
- [32] H. Ibach e H. Lüth, *Solid-State Physics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1993.

- [33]V. G. Hadjiiev, E.N. Bozukov, M.G. Baychev, *Phys. Rev. B* **50**, 16 726 (1994).
- [34]T. Hirata, H. Takeya, *Phys. Rev. B* **57**, 2671 (1998).
- [35]estado fundamental
- [36]U. Gasser et al, *Z. Phys. B* **101**, 345 (1996).
- [37]A. Kiel e S.P.S. Porto, *J. Mol. Spectrosc.* **32**, 458 (1969).
- [38] S. Hübner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, N.Y.,N.Y., 1978.

3 Sistema

Gd_2CuO_4

*Resumo das
Propriedades Físicas*

Medidas Realizadas

Resultados

3.1 Histórico

A família de supercondutores $R_{2-x}M_xCuO_4$ (família 214) para $R=Pr,Nd,Sm$ e $M=Ce,Th$, foi sintetizada pela primeira vez em 1989 por Y. Tokura, H. Takagi e S. Uchida,^[1] seguido de outros trabalhos.^[2] A concentração ótima para se obter a supercondutividade está em torno de $x=0,15$, com T_C máxima da ordem de 20 K, utilizando-se tratamento térmico com atmosfera redutora. Diferentemente dos outros supercondutores, esta nova classe de compostos apresenta supercondutividade do tipo n , com portadores de carga negativa, como indicado por medidas de efeito Hall.

Um fato interessante é a impossibilidade de se obter supercondutividade quando se usa terras raras de Gd até Tm , para qualquer concentração de dopante.^[3]

Para todos os cupratos R_2CuO_4 a rede dos íons de Cu apresenta ordenamento antiferromagnético tridimensional abaixo de $T_N=250-280$ K.^[4] Além disso, acompanhando a ausência de supercondutividade para $R=Gd-Tm$, para estas terras raras ocorre o fenômeno de ferromagnetismo fraco (FF), que já não aparece nos casos onde é possível se obter a supercondutividade ($R=Pr,Nd,Sm$).

Também associado a ausência de supercondutividade para $R=Gd-Tm$, foram observados modos Raman proibidos para a simetria destes materiais, que estão ausentes para $R=Pr,Nd,Sm$.^[5,6]

Para o composto contendo Eu temos um caso à parte. Dependendo da maneira como o material é crescido, verificamos ou

não supercondutividade (e correspondentemente a ausência ou não de supercondutividade). Se os cristais de Eu_2CuO_4 são crescidos em cadinho de Pt e fluxo de PbO , estes não apresentam supercondutividade, para qualquer dopagem de Ce/Th , e por outro lado mostram FF .

Quando o crescimento se dá em cadinhos de Al_2O_3 com fluxo de CuO , o oposto se verifica : não há FF , mas observa-se supercondutividade para dopagem com Ce/Th .^[7]

À seguir comentaremos em mais detalhes as propriedades físicas destes materiais.

3.2 Propriedades Físicas

A estrutura cristalina destes materiais é semelhante a dos compostos da família $La_{2-x}M_xCuO_4$ ($M=Sr^{2+},Ba^{2+}$), sendo a única diferença a posição dos oxigênios na cela unitária : para os compostos de La existem dois oxigênios apicais de modo que a coordenação da terra rara é de 9 oxigênios. Para a família 214 no entanto, o Cu possui coordenação plano quadrada, sem oxigênios apicais, com a terra rara possuindo uma vizinhança quase cúbica, ligeiramente deslocada do centro do cubo de oxigênios, apresentando coordenação 8.

Na figura 3.1 apresentamos a estrutura dos compostos da família $La_{2-x}M_xCuO_4$, conhecida como fase T, juntamente com a estrutura dos 214, chamada de fase T'(grupo espacial $I4/mmm$). É mostrada também para $Nd_{2-x-y}Ce_xSr_zCuO_4$ a fase mista T* .

Os compostos de partida R_2CuO_4 são semicondutores antiferromagnéticos e, à medida que o dopante é introduzido, ocorre

uma transição semiconductor - metal com o desaparecimento do comportamento magnético.^[8,9] O comportamento magnético destes materiais é bastante complexo. Por exemplo, para $R=Gd$, o

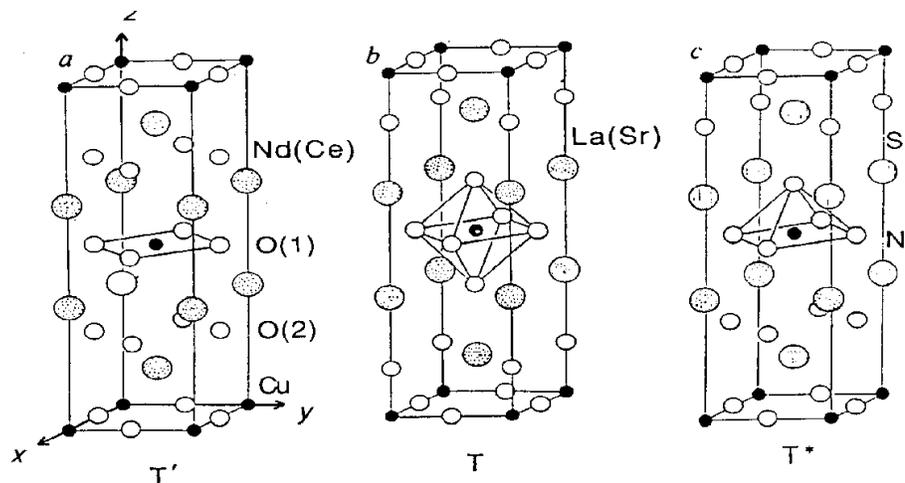


Figura 3.1 : Estrutura cristalina dos compostos a) $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, fase T' ; b) $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, fase T ; c) $Nd_{2-x-y}Ce_xSr_zCuO_4$, fase T^* .

ordenamento *AFM* da rede dos spins de Cu^{2+} , paralelo à direção $[110]$, que ocorre à $T_N=285 K$, coexiste com ferromagnetismo fraco e, à baixas temperaturas, há ainda o ordenamento antiferromagnético dos íons de gadolínio ($T_N=6,5 K$). Dentro deste esquema, começam à ocorrer contribuições ao magnetismo vindas das interações $Gd-Gd$ e $Gd-Cu$, que tornam o diagrama de fases para este material bastante rico^[10]. Na figura 3.2 que segue, apresentamos um desenho esquemático da estrutura magnética de Gd_2CuO_4 para $T<6,4K$.^[10]

Nos trabalhos listados nas ref. 11-14 há uma extensiva investigação das propriedades magnéticas deste sistema, que varia bastante para cada um dos compostos.

Como já comentado, quando a terra rara envolvida está acima do Eu , e incluindo este, dependendo da maneira como é crescido o cristal, há a ocorrência de ferromagnetismo fraco para R_2CuO_4 . Como notado em diversos trabalhos,^[11-13] este *FF* é devido aos spins do Cu^{2+}

nos planos xy de CuO_2 . Passaremos a discutir em mais detalhe os ferromagnetismo fraco nestes materiais, principalmente no composto Gd_2CuO_4 .

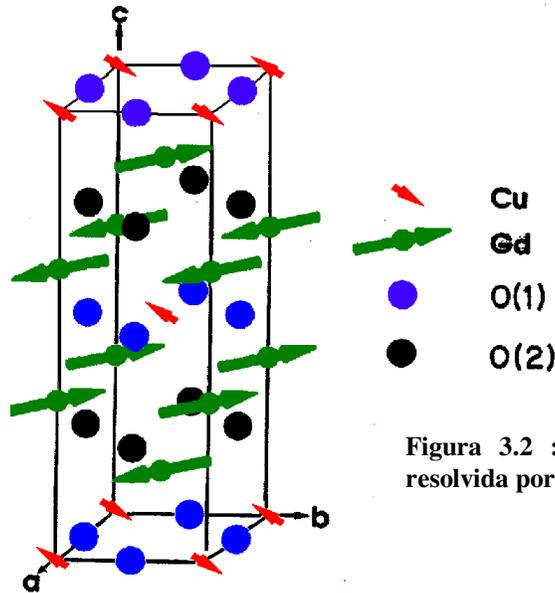


Figura 3.2 : Estrutura magnética de Gd_2CuO_4 resolvida por difração de nêutrons.^[10]

3.2.1 Propriedades Magnéticas - Ferromagnetismo

Fraco

Como já comentado no capítulo introdutório, o FF pode ser descrito através do hamiltoniano antissimétrico de Dzyaloshinskii-Moriya (1.3.4)

$$H_{DM} = \sum_{i,j} \vec{D}_{i,j} \cdot [\vec{S}_i \times \vec{S}_j]$$

que rescrevemos para os i,j primeiros vizinhos.

Dado que o acoplamento entre os spins deve ser antissimétrico, a simetria do cristal impõe condições sobre o vetor $\vec{D}_{i,j}$. Podemos, por exemplo, concluir diretamente que, se existe no cristal :

1. Centro de inversão no ponto médio entre os íons i,j , necessariamente $\vec{D}_{i,j} = 0$;
2. Plano de simetria σ perpendicular à i,j que bissecciona a direção $i-j$, necessariamente $\vec{D}_{i,j} // \sigma$;
3. Plano de simetria σ que inclui a direção $i-j$, implica que $\vec{D}_{i,j} \perp \sigma$;
4. Eixo de rotação C_2 perpendicular à $i-j$ no ponto médio entre os íons i,j , implica que $\vec{D}_{i,j} \perp C_2$;
5. Eixo de rotação C_n que inclui $i-j$, leva que $\vec{D}_{i,j} // C_n$.

Deste modo, observando a estrutura T' , vemos que no plano de CuO_2 a existência de centro de inversão nos $O(1)$ impossibilita a ocorrência de FF , levando em conta a exigência 1 descrita acima. Então, para dar conta da ocorrência de FF é preciso que a estrutura T' tenha algum tipo de distorção, mais precisamente que os $O(1)$ estejam deslocados de sua posição.

No trabalho de Stepanov et al,^[10] para Gd_2CuO_4 , estão listados os tipos de distorções possíveis pela aplicação das operações de simetria. Para deslocamento dos átomos de oxigênio perpendicular à ligação $Cu-O$ temos distorções de dois tipos, que estão esquematizadas na figura 3.3. Há também a possibilidade do deslocamento ser paralelo à direção da ligação $Cu-O$, mas estudos de raios-X^[15,16] mostraram que o deslocamento é sempre perpendicular às cadeias de $Cu-O$.

Como notado por Stepanov et al,^[10] para distorção do tipo (1) a constante de troca anisotrópica D é proporcional à $\cos^2(\phi) + \sin^2(\phi)$ onde ϕ é o ângulo que o vetor antiferromagnético $\vec{L} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2$ faz com o eixo x . Disto resulta que o módulo do momento FF , em cada plano, é

independente de ϕ , ou em outras palavras, a magnetização é isotrópica no plano ab .

Já para distorções do tipo (2), a constante de troca é proporcional à $\cos^2(\phi) - \sin^2(\phi)$, induzindo uma magnetização anisotrópica no plano.

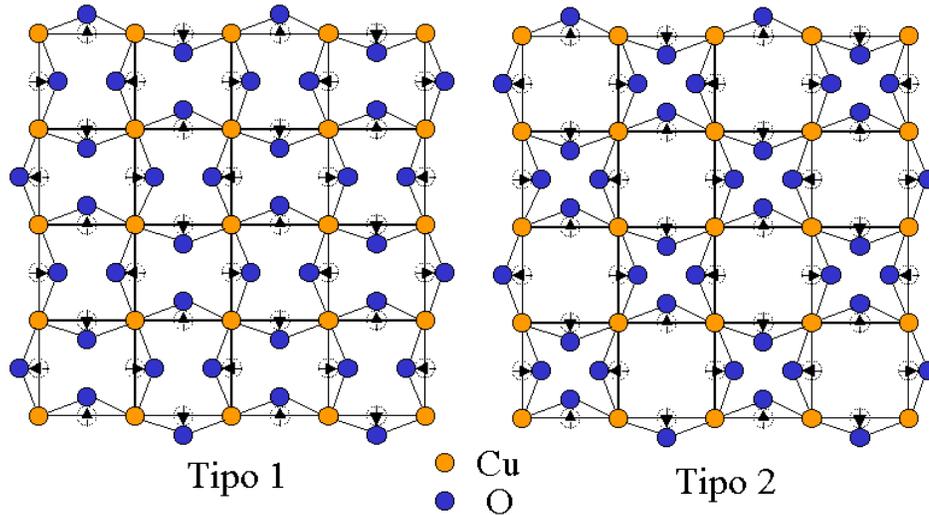


Figura 3.3 : Dois tipos possíveis de deslocamento que geram a distorção na fase T' , de acordo com ref. 10

Medidas de magnetização, realizadas por Butera et al,^[4] indicaram que para baixos campos (< 300 G) a magnetização é anisotrópica, enquanto que para altos campos (> 300 G) ela se torna isotrópica, o que indica que ambos os tipos de distorções estão presentes.

Por outro lado, medidas de difração de nêutrons,^[17-19] indicaram somente a presença de distorções do tipo (1). A estrutura obtida para Gd_2CuO_4 , no trabalho de Braden et al,^[17] está ilustrada na figura 3.4.

Eles observaram que à temperatura ambiente os quadrados de CuO_2 estão rodados de $\sim 5^\circ$, gerando uma cela unitária de simetria ortorrômbica (grupo espacial $Acam$). Esta nova simetria apresentou reflexões de superestrutura, que não apresentaram alargamento com a temperatura, indicando que as distorções são de longo alcance.

Observou-se também uma transição de fase à $T=650$ K, onde a estrutura passa à ser tetragonal, correspondendo à fase T' . Este tipo de distorção também foi observado para cristais de Eu , indicando uma sutil instabilidade da fase T' no meio da série das terras raras.

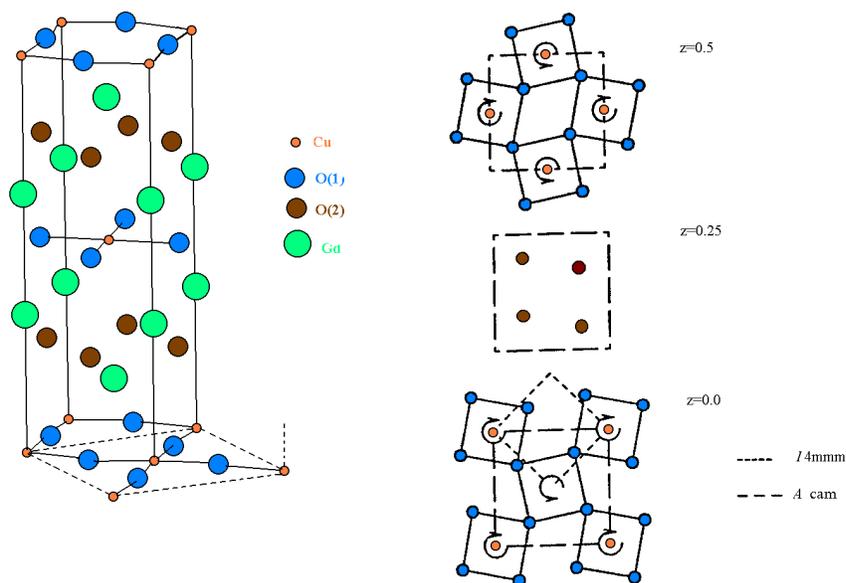


Figura 3.4 : Distorções da estrutura T' observadas por difração de nêutrons.^[17]
 À direita temos a orientação dos quadrados de oxigênio e à esquerda, representada por linhas tracejadas, a nova célula unitária de simetria ortorrômbica, mostrada juntamente com a célula unitária da fase tetragonal T' .

Se isto está correto, a estrutura magnética nos planos de CuO_2 , que origina o FF , deve ser como a indicada na figura 3.5 abaixo.

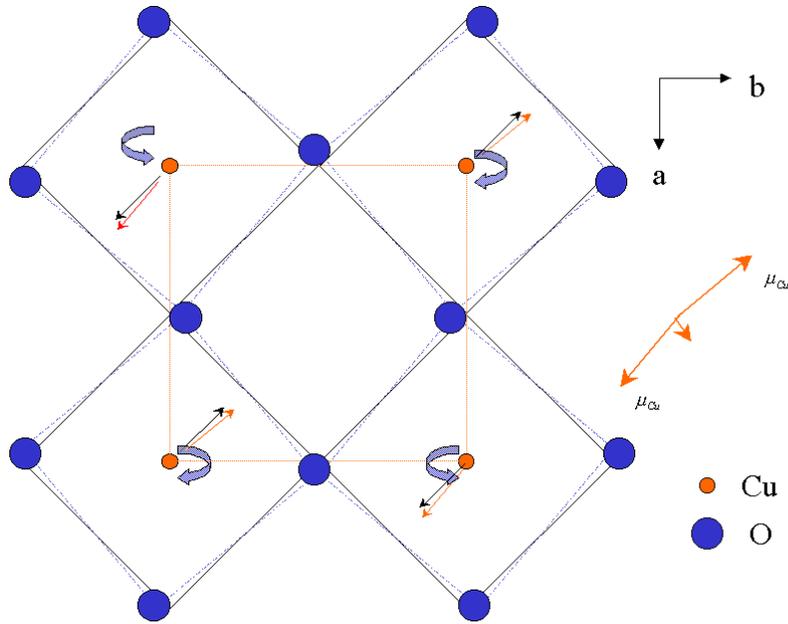


Figura 3.5 : Rotação dos quadrados de CuO_2 que origina um momento magnético líquido para os spins de Cu , de acordo com ref. 17.

3.2.2 Fônons e Espalhamento Raman

Para a estrutura T' tetragonal ($I4/mmm-D_{4h}$) são esperados 4 modos ativos em Raman através da análise do fator de grupo : $A_{1g}+B_{1g}+2E_g$. Além destes modos, observam-se mais outros dois modos, com regras de seleção de polarização no grupo D_{4h} relacionados às simetrias B_{1g} e B_{2g} , que permite rotulá-los como sendo B_{1g}^* e B_{2g}^* .

Os tensores Raman para todos estes modos, na simetria D_{4h} , são mostrados abaixo, tanto para os eixos tetragonais (x,y,z) , escritos na primeira linha, como para os eixos girados de 45° em torno de z .

$$\begin{array}{ccccc}
\mathbf{A}_{1g} & \mathbf{B}_{1g} & \mathbf{B}_{2g} & \mathbf{E}_g(1) & \mathbf{E}_g(2) \\
\left(\begin{array}{c} a \\ a \\ b \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc} c & \\ & -c \end{array} \right) & \left(\begin{array}{c} d \\ d \end{array} \right) & \left(\begin{array}{c} e \\ e \end{array} \right) & \left(\begin{array}{c} -e \\ -e \end{array} \right) \\
\left(\begin{array}{c} a \\ a \\ b \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc} -c & \\ & -c \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} d \\ -d \end{array} \right) & \left(\begin{array}{cc} \frac{e}{\sqrt{2}} & \frac{e}{\sqrt{2}} \\ \frac{e}{\sqrt{2}} & \frac{e}{\sqrt{2}} \end{array} \right) & \left(\begin{array}{cc} \frac{-e}{\sqrt{2}} & \frac{e}{\sqrt{2}} \\ \frac{-e}{\sqrt{2}} & \frac{e}{\sqrt{2}} \end{array} \right)
\end{array}$$

3.3 Medidas Realizadas e Análise

Apresentaremos agora as medidas realizadas e os resultados obtidos. Dividiremos esta seção em duas partes : a primeira relacionada às medidas magnéticas e a segunda relacionada ao espalhamento Raman.

Os cristais para os experimentos foram crescidos por P.G. Pagliuso e Z. Fisk, do *Los Alamos National Laboratory*, Los Alamos, New Mexico, EUA, de acordo com o método descrito na referência [15]. Os monocristais são como placas, com eixo c perpendicular à maior face.

Os espectros Raman para altas temperaturas ($T > 300$ K) foram obtidos pelo Dr. A.A. Martin, durante seu estágio de pós doutoramento no *Max Planck Institut für Festkörperforschung*, Stuttgart, Alemanha, utilizando um espectrômetro *DYLOR XY* numa configuração de retroespalhamento. Como fonte de excitação foi

utilizado um laser de Ar^+/Kr^+ . As amostras foram instaladas num “dedo quente” de um forno ótico de temperatura variável.

Já as medidas à baixas temperaturas foram realizadas em nosso grupo, num espectrômetro triplo T 64000 da *Jobin-Yvon*, no arranjo descrito no capítulo 1.

As medidas de magnetização foram feitas num espectrômetro SQUID da *Quantum Design*, também já descrito no capítulo introdutório.

3.3.1 Medidas magnéticas

A figura 3.5a mostra típicas curvas de magnetização dependente do campo, $M(H)$, para duas temperaturas, 150 e 400 K, em duas orientações, para campo aplicado H paralelo ao eixo c e perpendicular à este.

Para $H \perp c$ são observados laços de histerese à baixos campos, indicando a presença de FF nos planos de CuO_2 . O fato intrigante é que estes laços de histerese são visualizados mesmo em altas temperaturas, bem acima de $T_N^{Cu} \approx 280K$. Vale comentar que para $H \parallel c$ somente se observa o comportamento paramagnético linear devido aos íons de Gd^{2+} .

A parte de altos campos da magnetização para o campo paralelo ao eixo c M_{\parallel} e para campo perpendicular ao eixo c pode ser descrita por um comportamento linear :

$$\begin{aligned} M_{\parallel}(H,T) &= \chi_{Gd}(T)H \\ M_{\perp}(H,T) &= M_{Cu}(T) + \chi_{Gd}(T)H \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

A magnetização de saturação, $M_{Cu}(T)$, inclui a contribuição vinda do entortamento dos momentos do Cu^{2+} nos planos de CuO_2 . A

magnetização dos íons de Gd^{3+} não inclui um termo devido à um campo magnético interno, $\chi_{Gd}H_i$, porque, dentro do erro experimental, $M_{||}$ é uma função linear do campo em todas as temperaturas com $M_{||}(H \rightarrow 0) \approx 0$.

A figura 3.5b mostra a magnetização do cobre $M_{Cu}(T) = M_{\perp}(H,T) - M_{||}(H,T)$ para várias temperaturas.

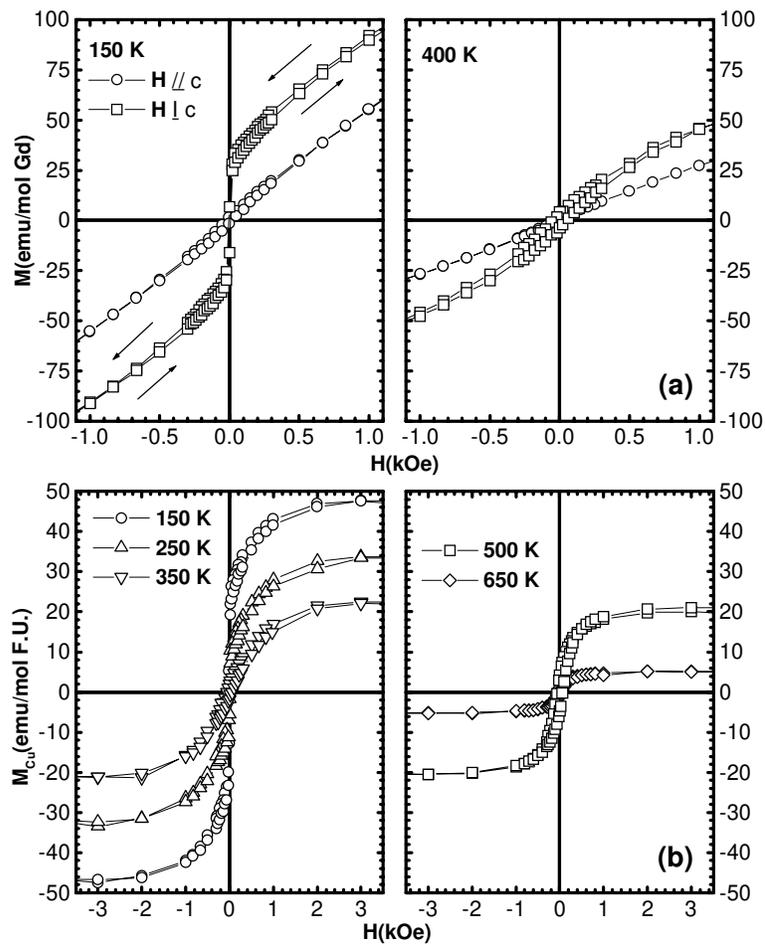


Figura 3.5 : a) Curvas de $M(H)$ para Gd_2CuO_4 para as duas orientações de campo em 150 e 400 K. b) Magnetização do Cu conforme definida no texto.

A figura 3.6 mostra a dependência com a temperatura da inversa da susceptibilidade para $T > 300$ K e campo aplicado de 1T. Observamos que as curvas até $T \sim 650$ K não são idênticas, com a

contribuição à susceptibilidade sendo maior justamente na orientação $H \perp c$, devido ao FF . Acima de 650 K, onde há a transição de fase estrutural, as curvas passam à ser idênticas.

Observamos ainda, que o comportamento de ambas segue a Lei de Curie-Weiss (1.3.3) $\chi^{-1}(T) = (T - \theta) / C_{Gd}$. Os parâmetros do ajuste encontrados para H_{\parallel} foram $\theta = -26,5K$, para a temperatura paramagnética, e um número efetivo de magnetons de Bohr de $\mu_{ef} = 7,3\mu_B / Gd$, que é bastante próximo ao valor teórico de $7,94\mu_B / Gd$ esperado para o estado $^8S_{7/2}$ do Gd^{3+} .

O comportamento da susceptibilidade para as duas orientações é mostrado à seguir no detalhe da figura 3.7. O FF induzido pelo campo acima de T_N , foi analisado por *Steren et al*^[14]. Seus cálculos, em termos da energia livre para os sistemas acoplados, no limite para altos campos e para $T > T_N$ leva ao seguinte resultado para a susceptibilidade total :

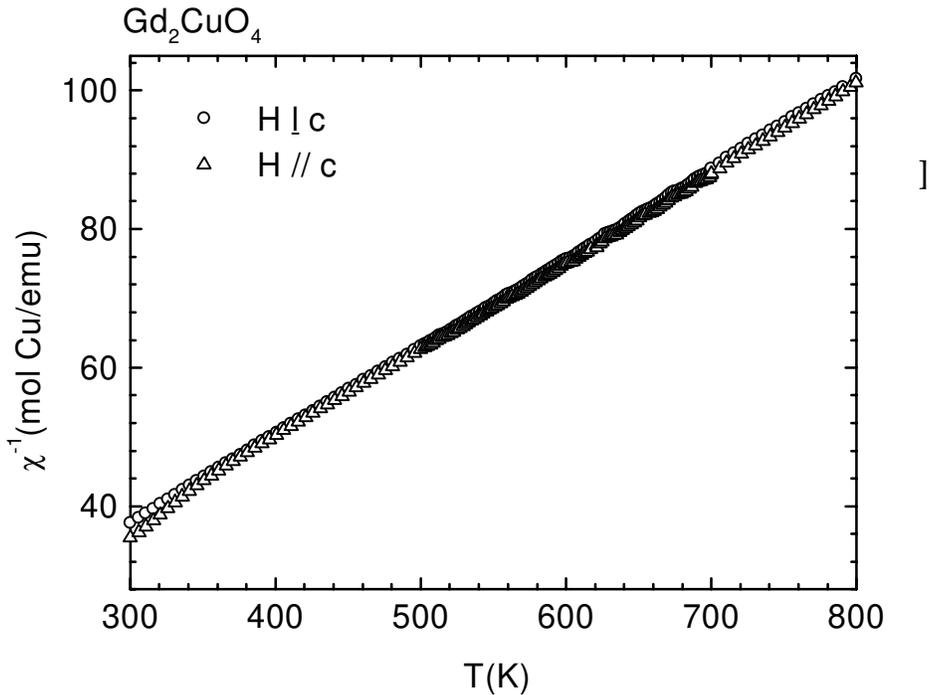


Figura 3.6 : Dependência com a temperatura da inversa da susceptibilidade para $T > 300$ K e campo de 1T

$$\chi = \chi_{Gd} + \frac{K}{(T - T_N)^\alpha} = \frac{C_{Gd}}{T - \theta} + \frac{K}{(T - T_N)^\alpha} \quad (3.3.2),$$

onde o primeiro termo é a susceptibilidade do Gd^{3+} em altas temperaturas e o segundo termo corresponde à componente FF proveniente da interação de

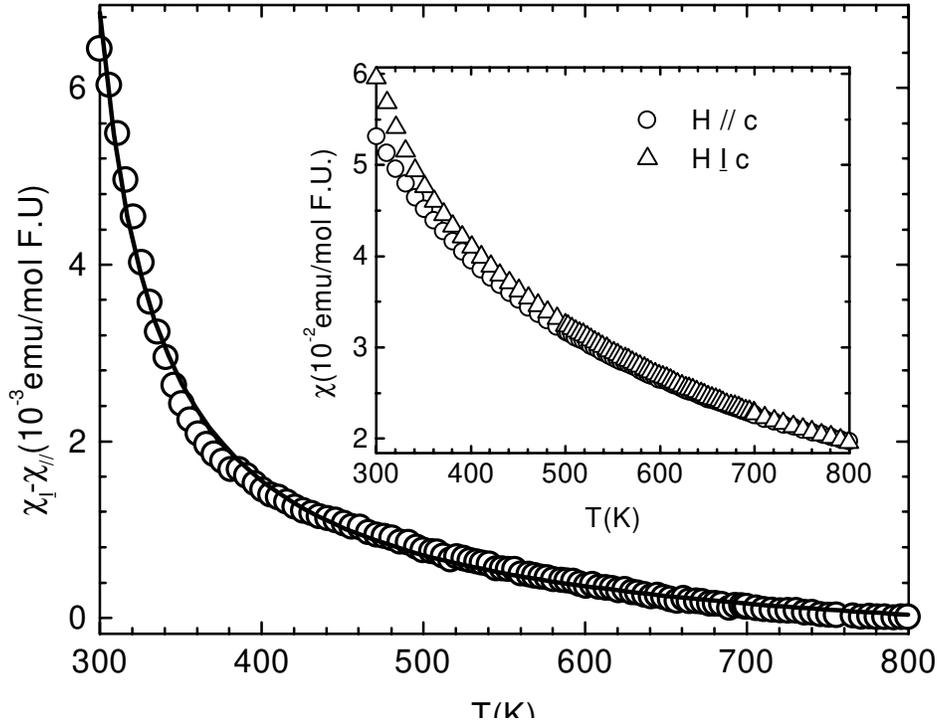


Figura 3.7 : Comportamento da diferença entre a susceptibilidade para as duas orientações. A linha sólida corresponde ao ajuste mencionado no texto. No detalhe, estão apresentadas as curvas de susceptibilidade para as duas orientações de campo. O campo aplicado em ambos os casos foi de 1 T.

Dzyaloshinsky-Moriya.

Na figura 3.7 apresentamos a diferença entre as susceptibilidades com campo de 1T perpendicular e paralelo à c . Uma vez que o FF está no plano ab , a susceptibilidade ao longo do eixo c deve ser devida somente ao gadolínio, de modo que $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel} = \frac{K}{(T - T_N)^\alpha}$. O ajuste com esta expressão está indicado na figura 3.7 em linha sólida. Os parâmetros obtidos no ajuste foram $K=0,17$ (6) $emu K^{0,9}/mol F.U.$, $T_N=270(20) K$ e $\alpha=0,9(1)$. Estes parâmetros estão em excelente acordo

com aqueles obtidos por *Steren et al.*,^[14] para uma região mais limitada de temperatura.

À partir do valor de K , e dentro da aproximação de campo molecular, um valor alto para o momento efetivo de Cu é obtido de $30-50 \mu_B$.

Na figura 3.8 apresentamos a dependência com a temperatura da magnetização do cobre $M_{Cu}(T)$, obtida à partir dos experimentos $M(H)$ para as duas orientações. É evidente destes dados que, em analogia com Y_2CuO_4 ^[20], correlações AFM/FF bidimensionais persistem acima da temperatura de ordenamento tridimensional $T_N^{Cu} = 280K$. O alto valor para o momento efetivo do Cu pode ser um dos motivos desta forte correlação magnética bidimensional nos planos de CuO_2 acima de T_N .

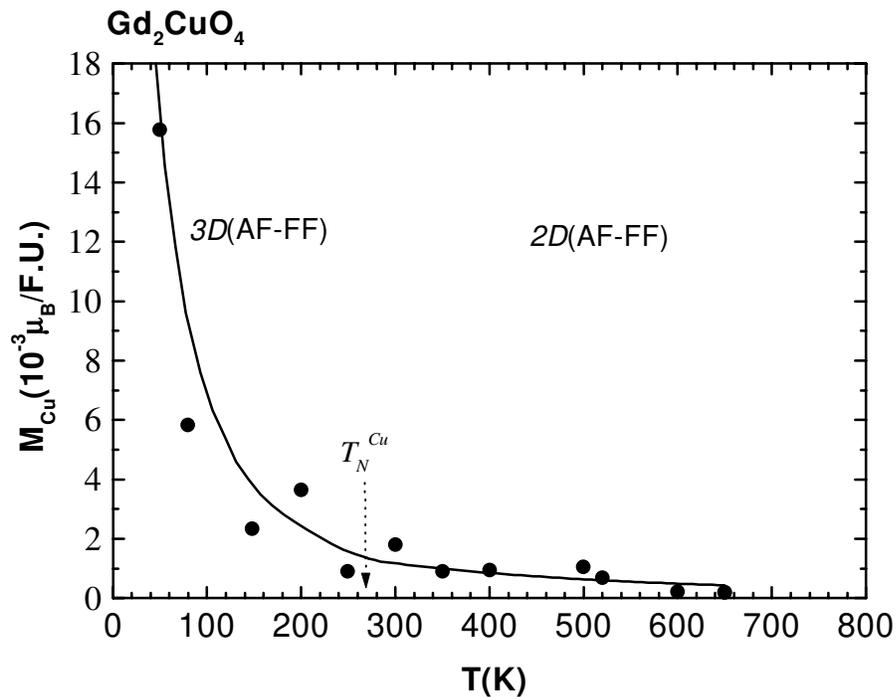


Figura 3.8 : Dependência com a temperatura da magnetização do Cu

Com o aumento da temperatura, $M_{Cu}(T)$ decresce monotonicamente, se anulando para $T \approx T_{Ort-Tet} = 650K$. Acima desta temperatura uma pequena componente FF ainda é observada, vindo de algumas distorções locais que ainda persistem acima desta temperatura.

3.3.2 Espalhamento Raman

Na figura 3.9 apresentamos vários espectros Raman em diferentes polarizações mostrando todos os modos ativos para este sistema : A_{1g} ($216cm^{-1}$); B_{1g}^* ($345 cm^{-1}$); B_{1g} ($420 cm^{-1}$); B_{2g}^* ($388 cm^{-1}$) e E_g ($490 cm^{-1}$).

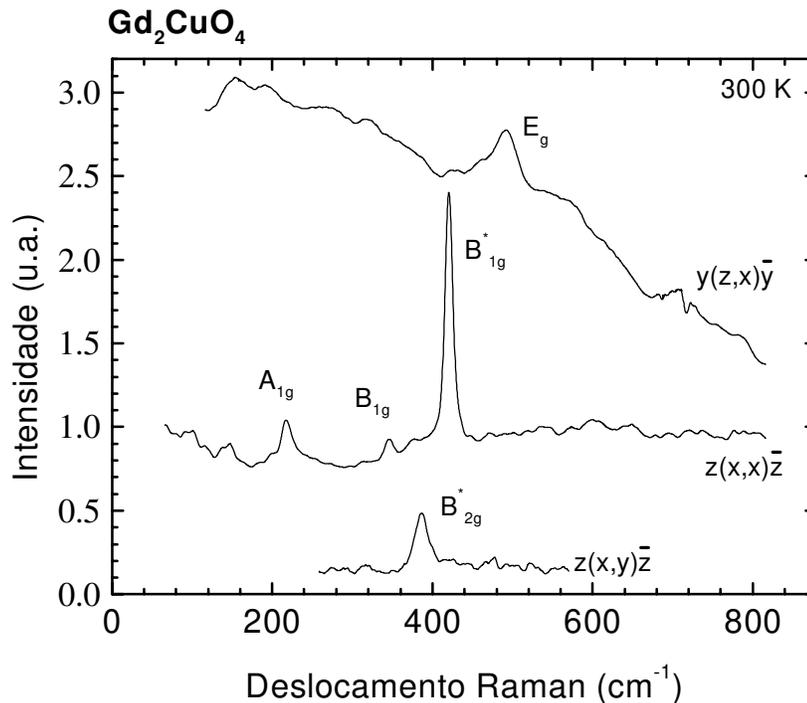


Figura 3.9: Modos Raman permitidos e proibidos para Gd_2CuO_4 .

A figura 3.10 apresenta a evolução com a temperatura dos dois modos proibidos B_{1g}^* e B_{2g}^* , que desaparecem acima de ~ 473 K e ~ 600 K, respectivamente.

Cabe observar que não constatamos nenhum tipo de anomalia na frequência e largura de linha destes modos, com ambos

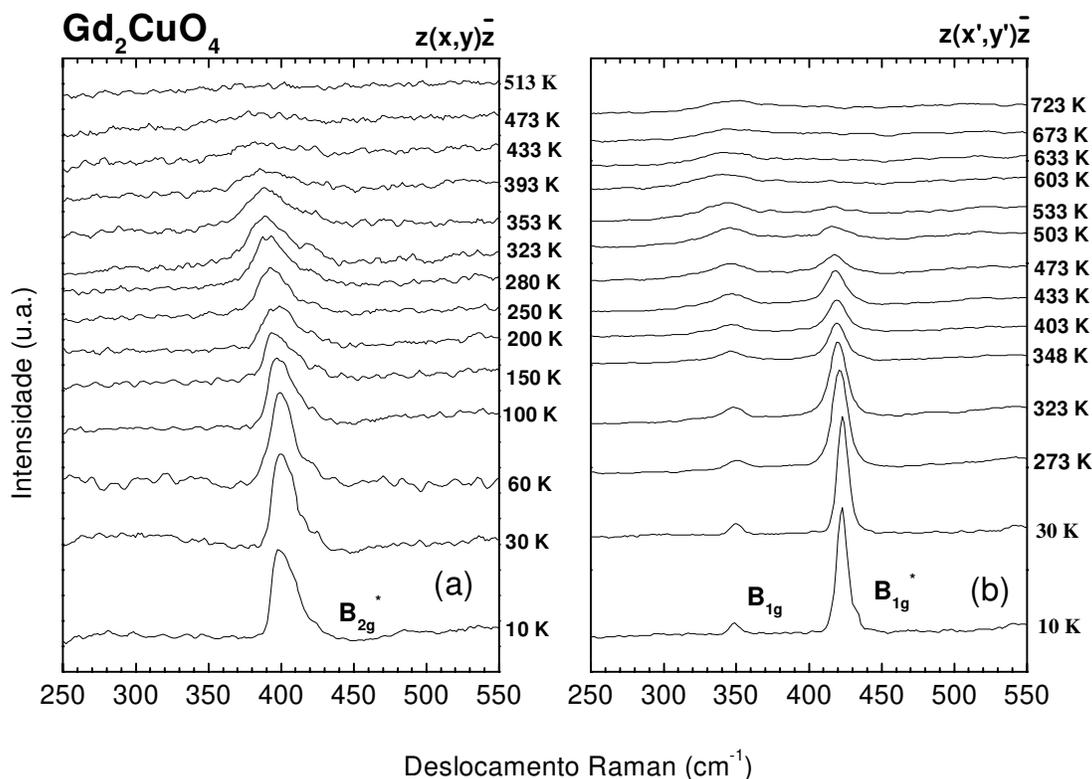


Figura 3.10 : Evolução com a temperatura dos dois modos proibidos

apresentando comportamento típico para decaimento anarmônico.

Como já comentado, experimentos de difração de nêutrons, indicaram a existência de distorções ortorrômbicas neste material, distorções estas já invocadas teoricamente por *Stepanov et al* na explicação da origem do *FF*.

À princípio, estas distorções seriam também responsáveis pelo surgimento destes modos Raman anômalos. Análise do fator de grupo

para a simetria ortorrômbica ($Acam/D_{2h}^{18}$) fornece como modos ativos em Raman : $4 A_{1g}(xx, yy, zz) + 5 B_{1g}(xz) + 4 B_{2g}(xz) + 5 B_{3g}(yz)$, onde entre parêntesis indicamos os elementos do tensor Raman que são ativos. Análise de correlação e cálculos de dinâmica de rede, realizados por *M.A. Laguna*^[21], forneceram a seguinte correspondência entre os modos no centro da zona de Brillouin (ponto Γ) e os modos ortorrômbicos :

- $A_{1g} \rightarrow A_g$ (229 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento do Gd);
- $B_{1g} \rightarrow B_{1g}$ (324 cm^{-1} , correspondendo à vibração assimétrica na direção z do $O(2)$);
- $E_g \rightarrow B_{2g} + B_{3g}$ (500 cm^{-1} , correspondendo à vibração do $O(2)$ no plano).

A correspondência entre os dois primeiros modos se verificou, porém o desdobramento esperado do modo E_g não foi observado.

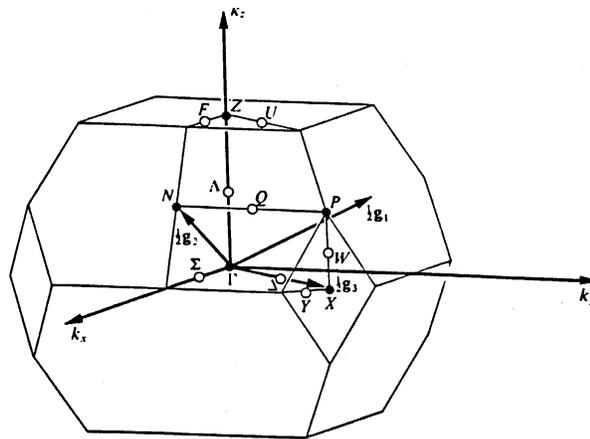


Figura 3.11: Pontos de mais alta simetria da primeira zona de Brillouin para estrutura tetragonal de corpo centrado.^[22]

Como a cela unitária da fase ortorrômbica possui o dobro do volume da cela unitária tetragonal, estes novos modos aparecem como resultado do dobramento¹⁰ da primeira zona de Brillouin, com estes

¹⁰ Tradução de “folding”

modos se originando nos pontos X da borda da zona. Na figura 3.11 apresentamos os pontos de mais alta simetria para a zona de Brillouin da estrutura tetragonal de corpo centrado, extraído da ref. 22.

Os modos anômalos B_{1g}^* e B_{2g}^* pertencem à esta classe. O primeiro possui simetria B_{1g} na fase ortorrômbica, enquanto que o segundo corresponde à uma simetria A_g .

Observando ainda os vetores de alongação, obtidos no trabalho de M.A. Laguna,^[21] para a dinâmica de rede destes materiais na fase ortorrômbica, notamos que existem dois modos que correspondem exatamente à mesma simetria das distorções do tipo (1) e (2) mostradas na figura 3.3.

Estes dois modos estão representados na figura 3.12 que segue.

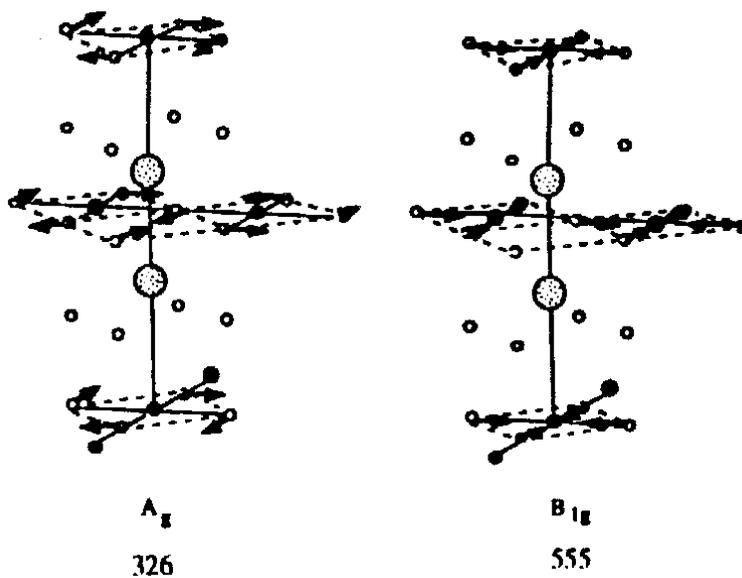


Figura 3.12: Modos de vibração com simetrias idênticas às distorções dos tipos (1) e (2).

O primeiro deles é um dos 4 modos A_g possíveis pela simetria da estrutura e, pelos cálculos teóricos, deveria estar numa energia de 323 cm^{-1} . Este está representado à esquerda na figura 3.12 e possui a

mesma simetria que a distorção do tipo (1). Lembrando que A_g corresponde exatamente à simetria do fônon rotulado por B_{2g}^* , é possível que este tenha sua origem na presença de distorções estruturais do tipo (1) que geram na estrutura modos vibracionais de simetria A_g , como mostrado na figura.

Da mesma maneira, o segundo modo possui simetria B_{1g} e possui a mesma simetria das distorções do tipo (2), que corresponde também ao mesmo caráter do modo B_{1g}^* . Analogamente, é possível que este modo anômalo esteja relacionado à presença das distorções do tipo (2).

3.4 Discussão

Os modos Raman anômalos são sempre encontrados na mesma energia, independentemente dos compostos e da temperatura onde são observados, indicando que a origem para estes modos deve ser sempre a mesma.

Observando-se a dependência com a temperatura de ambos os modos anômalos proibidos, através da figura 3.10, constata-se que o modo B_{2g}^* desaparece bem antes, em torno de $T \sim 470$ K, do modo B_{1g}^* , que não é mais visto para $T > 600$ K. Além disso, o modo B_{1g}^* é mais intenso do que o modo B_{2g}^* . Supondo que a intensidade destes modos seja proporcional ao número de distorções de cada tipo presentes, isto nos leva a concluir que, se a correlação entre os modos proibidos e os tipos de distorção está correta, temos muito mais distorções do tipo (2) do que do tipo (1).

Isto é coerente com os resultados de magnetização obtidos por *Butera et al*, que verificaram existência de anisotropia magnética no plano para campos baixos, ou em outras palavras, para campos muito baixos ou ausência de campo, o tipo de distorção dominante é o tipo (2).

Para uma melhor comparação entre os resultados de espalhamento Raman e magnetização, construímos a figura 3.13, onde apresentamos a intensidade relativa entre os modos proibido e permitido $I(B_{1g}^*)/I(B_{1g})$ em função da temperatura, comparando-se com a magnetização do Cu, obtida dos experimentos de $M(H)$. Na mesma figura,

adicionamos ainda a raiz quadrada da intensidade relativa da superestrutura observada por nêutrons relativa à distorções ortorrômbricas. Não colocamos diretamente a intensidade porque, como em primeira aproximação, a intensidade da reflexão de superestrutura é proporcional ao parâmetro de ordem, representado neste caso como o ângulo de rotação dos

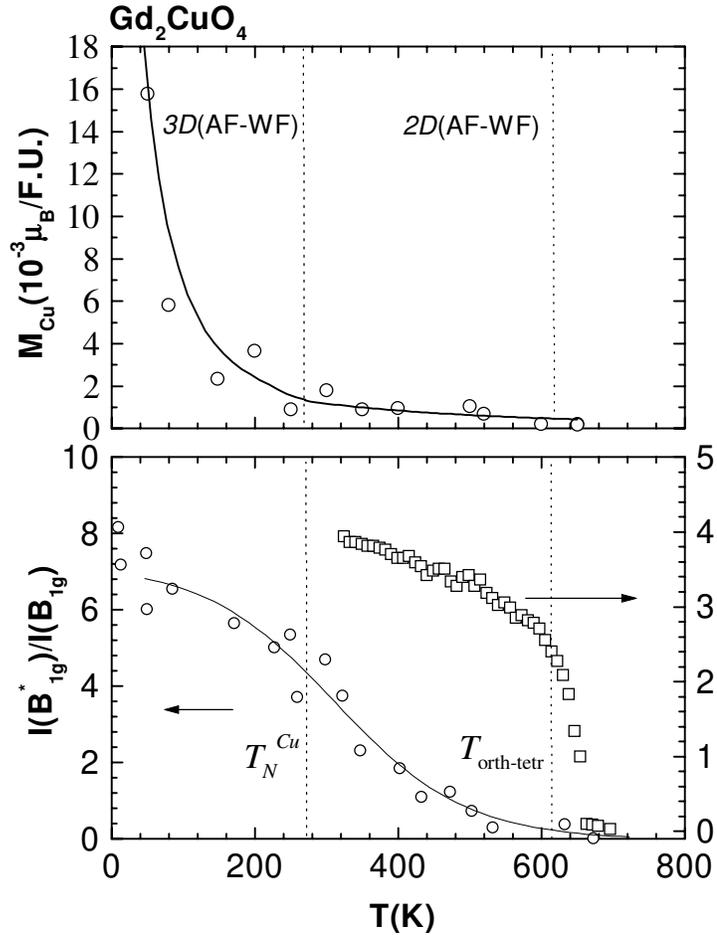


Figura 3.13 : Comparação entre magnetização do Cu, intensidade do modo anômalo B_{1g}^* e raiz quadrada da reflexão (412) da superestrutura observada por nêutrons.

quadrados de $O(1)$, seria interessante uma comparação direta entre estas 3 grandezas.

A intensidade do modo anômalo vai suavemente à zero à $T \sim 630$ K, seguindo aproximadamente a evolução com a temperatura de M_{Cu} , com ambos se anulando próximo da temperatura de transição ortorrômbica-tetragonal ~ 650 K. Isto é mais uma evidência de que ambos, modos anômalos e FF , são consequência do mesmo tipo de distorções no plano de CuO_2 .

Já os dados de nêutrons indicam que o parâmetro de ordem diminui muito mais rapidamente com a temperatura do que a intensidade Raman e a magnetização do cobre. Quando a temperatura está próxima da temperatura de transição, segundo o trabalho de Vigoureux et al,^[18,19] os dados de nêutrons indicam que há perda da ordem de longo alcance e acima da transição só algumas poucas distorções não correlacionadas sobrevivem. Da figura 3.12, todavia, não vemos qualquer correlação entre o parâmetro de ordem e os experimentos de Raman e magnetização.

Deste modo, mais do que simplesmente o ângulo de rotação dos quadrados de CuO_2 , deve haver um outro mecanismo responsável pela ocorrência do FF e do comportamento dos modos anômalos. A única possibilidade que temos é considerar que estas características estão associadas à uma estrutura de domínios presentes dentro da amostra.

Alguma evidência neste sentido já foi dado pelo trabalho de Butera et al, onde os experimentos de variação angular da magnetização no plano apresentaram comportamento não linear, indicando a presença de uma estrutura de domínios de distorções dentro do material. Os laços de histerese medidos por nós também são uma evidência deste fato.

Esta estrutura de domínios implica num raro *FF bidimensional*, como já previsto no trabalho de *Stepanov et al.*^[10]

3.5 Conclusões

Nossos experimentos de Raman e magnetização revelam que os modos Raman anômalos e , mais surpreendentemente, o *FF*, sobrevivem bem acima da temperatura de ordenamento tridimensional *3D-AFM/FF* $T_N^{Cu} \sim 280K$. Além disso, verificamos que correlações bidimensionais devem persistir acima desta temperatura.

O grande momento magnético efetivo do *Cu*, da ordem de 30-50 μ_B , é capaz de explicar a persistência destas correlações bidimensionais à altas temperaturas.

Constatamos ainda que tanto os modos proibidos como o *FF* possuem uma origem comum, que são as distorções estruturais presentes no material. Estas distorções são cooperativas, de longo alcance e com simetrias definidas, assinaladas como tipo (1) e (2) no texto, originando modos vibracionais anômalos B_{2g}^* e B_{1g}^* . Já o *FF* tem sua origem na interação anti-simétrica de Dzyaloshinsky-Moriya, permitida pelo entortamento dos spins do *Cu* devido às distorções.

Como resultado final de nossa análise, concluímos que por trás do comportamento do *FF* e dos modos proibidos deve estar uma estrutura de domínios de distorções. O número destes domínios deve diminuir quando nos aproximamos da transição estrutural, sendo este o motivo da queda suave com a temperatura, observada na figura 3.12, em comparação com o comportamento abrupto do parâmetro de ordem relacionado ao ângulo de rotação dos quadrados de *CuO₂*.

3.6 Referências

- [1]Y. Tokura, H. Takagi e s. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
- [2]E.A Early et al, *Physica C* **160**, 320 (1989); J.T. Markert et al, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 80 (1990).
- [3]T. Market e M.B. Maple, *Solid State Commun.* **70**, 145 (1989).
- [4]A. Butera, M. Tovar, S.B. OseroFF e Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **52**, 13 444 (1995).
- [5]M.A. Laguna et al, *Phys. Rev. B* **48**, 7565 (1993).
- [6]U. Udagawa et al, *Phys. Rev. B* **49**, 585 (1994).
- [7]A.D. Alvarenga et al, *Phys. Rev. B* **53**, 837 (1996); P.G. Pagliuso et al, *Physica B* **253**, 296 (1998).
- [8]G.M. Luke et al, *Phys. Rev. B* **42**, 7981 (1990).
- [9]C.L. Seaman et al, *Physica C* **159**, 391 (1989).
- [10]A.A. Stepanov et al, *Phys. Rev. B* **48**, 12 979 (1993).
- [11]J.D. Thompson et al, *Phys. Rev. B* **39**, 6660 (1989).
- [12]S.B. OseroFF et al, *Phys. Rev. B* **41**, 1934 (1990).
- [13]M. Tovar et al, *Phys. Rev. B* **45**, 4729 (1992).
- [14]L.B. Steren, M. Tovar e S.B. OseroFF, *Phys. Rev. B* **46**, 2874 (1992); L.B. Steren et al, *J. Appl. Phys.* **73**, 5710 (1993).
- [15]K.A. Kubat-Martin, Z. Fisk e R.R. Ryan, *Acta Crystalogr. C* **44**, 1518 (1988).
- [16]P. Galez, P. Schweiss, G. Collin e R. bellissent, *J. less-Common Met.* **164&165**, 784 (1990).
- [17]M. Braden et al, *Europhys. Lett.* **25**, 625 (1994).
- [18]P. Vigoureux, A. Gukasov, S.N. Barilo e D. Zhigunov, *Physica B* **234-236**, 815 (1997).
- [19]P. Vigoureux et al, *Physica C* **273**, 239 (1997).

[20] A. Rouco, X. Obradors, M. Tovar, F. Pérez, *Phys. Rev. B* **50**, 9924 (1994).

[21] M.A. Laguna Gomez, tese de doutoramento.

[22] C.J. Bradley e A.P. Cracknell, *The mathematical theory of symmetry in solids-Representation theory for point groups and space groups*, Clarendon Press, Oxford, 1972.

4 Perspectivas Futuras

Apresentamos nesta seção, para cada um dos sistemas, alguns experimentos que podem ser feitos no sentido de completar o trabalho realizado.

4.1 Sistema RNi_2B_2C

Este sistema deve apresentar propriedades bastante interessantes à baixas temperaturas ($T < 10K$). Particularmente, para o caso de $R=Er$, esperamos observar consequência especiais no espectro Raman devido ao acoplamento das excitações de campo cristalino com a abertura do “gap” supercondutor. O próprio estudo do “gap” supercondutor para esta série de amostras é importante, devido à escassez de informações à este respeito.

Além disso, pouco se conhece à respeito das propriedades das excitações eletrônicas e dos fônons deste sistema neste intervalo de temperatura, onde há a coexistência de supercondutividade e ordenamento magnético e estudos de espalhamento Raman, com certeza, podem contribuir para uma melhor compreensão da física deste sistema tão intrigante.

Infelizmente, estes estudos não puderam ser realizados em nosso trabalho porque nosso sistema de resfriamento atinge somente 10K.

4.2 Sistema Gd_2CuO_4

Este material já foi extensivamente estudado, com suas propriedades magnéticas bem conhecidas.

Do ponto de vista de espalhamento Raman, um experimento interessante que pode ser realizado, seria acompanhar a evolução com a temperatura dos modos anômalos com aplicação de campo magnético, nos dois regimes, para campos maiores do que 300 G, onde temos predominância de distorções do tipo (1), e para campos mais baixos, onde predominam distorções do tipo (2).

Uma mudança na intensidade relativa dos modos com a aplicação do campo forneceria uma forte evidência na interpretação dos dois modos anômalos como sendo originados pelos dois tipos diferentes de distorção.

5 Trabalhos

Publicados e

Participação em

Congressos

Publicações

1. H. Martinho, A.A. Martin, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, S.B. Oseroff, Z. Fisk, P.G. Pagliuso e J.L. Sarrao, "Weak Ferromagnetism Above T_N in Gd_2CuO_4 ", à ser submetido à Physical Review B.
2. H. Martinho, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao e G.B. Martins, "Raman Scattering Study of Crystal-Field Excitations in $ErNi_2B_2C$ ", em preparação.

Participação em Congressos

1. H. Martinho, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao e G.B. Martins, "Raman Scattering Study of Crystal-Field Excitations in $ErNi_2B_2C$ ", **International Conference on Magnetism and Magnetic Materials - ICM 2000**, 05-08/agosto/2000, Recife/PE, Brasil.
2. H. Martinho, A.A. Martin, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, S.B. Oseroff, Z. Fisk, P.G. Pagliuso e J.L. Sarrao, "Weak Ferromagnetism Above T_N in Gd_2CuO_4 ", **APS March Meeting 2000**, 20-24/março/2000, Minneapolis, MN, EUA.
3. N.O. Moreno, H. Martinho, C. Rettori, D.L. Huber, W. Ratcliff, S-W Cheong e S.B. Oseroff, "Studies in the 3D frustrated AFM Magnet $ZnCr_2O_4$ ", **APS March Meeting 2000**, 20-24/março/2000, Minneapolis, MN, EUA.

4. H. Martinho, A.A. Martin, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, S.B. Oseroff, Z. Fisk, P.G. Pagliuso e J.L. Sarrao, "*Weak Ferromagnetism and Structural Distortions in Gd_2CuO_4* ", **XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, Caxambú/MG, 02-06/junho/1998.