

Tese de Doutorado

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin

**Efeitos da substituição química nos
diagramas de fases dos férmions pesados
 Ce_2MIn_8 (M = Rh e Ir)**

Cris Adriano

Orientador: Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso

Este exemplar corresponde à redação final
da Tese de Doutorado defendida pela
aluna Cris Adriano e aprovada pela
Comissão Julgadora em 30/10/2009.

Campinas, outubro de 2009.



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

Ad84e Adriano, Cris
Efeitos da substituição química nos diagramas de fases dos férmions pesados Ce_2MIn_8 (M = Rh, Ir) / Cris Adriano.-- Campinas, SP : [s.n.], 2009.

Orientador: Pascoal José Giglio Pagliuso.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Férmions pesados. 2. Compostos intermetálicos.
3. Campos cristalinos. 4. Supercondutividade.
5. Antiferromagnetismo. I. Pagliuso, Pascoal José Giglio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Doping phase diagrams of the heavy fermions Ce_2MIn_8 (M = Rh, Ir)
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Heavy fermions
 - 2. Intermetallic compounds
 - 3. Crystalline fields
 - 4. Superconductivity
 - 5. Antiferromagnetism
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutora em Ciências
- **Banca Examinadora:**
 - Prof. Pascoal José Giglio Pagliuso
 - Prof. Guillermo Gerardo Cabrera Oyarzun
 - Prof. Hortêncio Alves Borges
 - Prof. Oscar Ferreira de Lima
 - Prof^a Raquel de Almeida Ribeiro
- **Data da Defesa:** 30-10-2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **CRIS ADRIANO - RA 980871**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 30 DE OUTUBRO DE 2009.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Pascoal Jose Giglio Pagliuso – DEQ/IFGW/UNICAMP
(Orientador da Candidata)

Prof. Dr. Guillermo Gerardo Cabrera Oyarzun – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Hortêncio Alves Borges – Departamento de Física/PUC - Rio de Janeiro

Prof. Dr. Oscar Ferreira Lima - DFMC/IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Raquel de Almeida Ribeiro – CCNH/UFABC

Agradecimentos

Agradeço especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Pascoal Pagliuso pela orientação nesta tese, pela grande motivação e ajuda durante todas as etapas deste trabalho. Gostaria de agradecer pela sua paciência, amizade e ensinamentos dados durante todo este período.

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Carlos Rettori e ao Prof. Dr. Eduardo Granado pela ajuda e interessantes discussões durante o desenvolvimento desta tese.

Agradeço muito a todos os amigos do GPOMS, Letícia, Eduardo, Leandro, Gerivaldo, Raimundo, Wellington, Lino, Fernando, José e Thales, pela imensa ajuda, amizade e acolhimento desde que eu cheguei ao laboratório, muito obrigada. Agradeço também ao Celso e Zairo pela ajuda e suporte técnico.

Agradeço a todo o grupo do laboratório de cristalografia aplicada, em especial ao Prof. Dr. Carlos Giles pela ajuda e colaboração durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos meus incríveis pais pela pessoa que sou. À minha Mãe por sempre confiar em mim, me amar e dar força ao meu trabalho, ao meu Pai que tenho certeza sempre estará ao meu lado. Aos meus queridos irmãos, Andreas e Mary, pelo suporte e acolhimento, e por todo amor mesmo longe. Às minhas queridas avós Oma e Mutinha, por sempre acreditarem em mim. Agradeço a toda a família Sabala, pelo amor e alegria, aos meus tios Karin e Jair, aos meus queridos primos Simone, Sibebe, Marcelo e Marcio, aos meus lindos sobrinhos, Fernando, Caio, Leonardo, Marina, Vinicius, Julia e Alessandro.

Agradecimento especial ao querido Manolo, por todo amor, amizade, carinho, e compreensão. Pela paciência nos momentos de muito trabalho e por toda a ajuda em

todos estes anos. Obrigada pelos momentos de alegria, pelos momentos juntos, e pelos muitos momentos que ainda virão! Muito obrigada pelo amor!

Às grandes e queridas amigas, Rebeca que mesmo longe está sempre comigo, Aluna e Thais que perto participaram muito de todo este período e sempre me deram muita força. Obrigada pela amizade!

Gostaria de agradecer aos meus amigos, George, Chico Paulo, Amir, David, Rafael, Sergio, Odilon, Andre, Thiago e Justino. Obrigada por estarem ao meu lado, não apenas durante este período, mas desde muito tempo!

Agradeço a CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho apresenta estudos sistemáticos das propriedades magnéticas dos compostos Ce_2MIn_8 ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) dopados com Cd , Sn e Ga no sítio cristalográfico do In . Foram utilizadas as técnicas de medidas macroscópicas de susceptibilidade magnética, calor específico e resistividade elétrica, além de medidas de caracterização estrutural pelo método de difração de pó de raios-x e medidas microscópicas da determinação da estrutura magnética usando a técnica de espalhamento magnético de raios-x e nêutrons para os compostos dopados com Cd .

Os compostos Ce_2MIn_8 (chamados de 218) são tetragonais (grupo espacial P4/mmm) e são a versão bi-camada da família de férmions pesados supercondutores $\text{Ce}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $m = 1, 2$; $n = 0, 1$), na qual os compostos do tipo CeMIn_5 (chamados de 115) foram muito estudados por apresentarem uma variedade de propriedades físicas interessantes, tais como efeito Kondo, supercondutividade não convencional, ordenamento magnético, comportamento non-Fermi-Liquid, e ocorrência de pontos críticos quânticos. Mais interessante ainda é o fato de que estas propriedades podem ser controladas por dopagem, pressão externa e/ou campo magnético gerando diagramas de fases bastante interessantes. O objetivo de se estudar os parentes Ce_2MIn_8 é entender o papel da dimensionalidade nas propriedades físicas destes compostos e comparar os resultados encontrados com aqueles observados para os 115.

Foram construídos os diagramas de fase inéditos para as séries de $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$, $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x$, $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_{8-x}\text{Cd}_x$, $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Sn}_x$ e $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Ga}_x$ a partir de dados obtidos utilizando as técnicas mencionadas acima.

Foi visto que a dopagem de Cd nos compostos Ce_2MIn_8 favorece o AFM através do aumento da T_N em função da concentração de Cd . Os resultados sugerem que o Cd está agindo de modo a diminuir a densidade de carga local e isso está favorecendo o

ordenamento magnético. Porém, resultados da variação da temperatura do máximo da resistividade elétrica em função da concentração de Cd, sugerem que efeitos de campo cristalino também estão presentes nestes compostos. A estrutura magnética dos compostos de $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ e $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ dopados com $x = 2.6 \%$ de Cd foram estudados em baixas-T e encontrou-se um vetor de propagação do tipo $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ consistente com ordenamento AFM abaixo de T_N . Verificou-se que a orientação do momento magnético tende a ir na direção do plano-*ab* com dopagem de Cd nestes compostos.

A substituição de In por Sn nos compostos de Ce_2MIn_8 mostrou que esta dopagem está desfavorecendo o ordenamento magnético através da diminuição do valor da T_N em função da concentração de Sn. Os resultados sugerem que o Sn está favorecendo o efeito Kondo e que efeitos de campo cristalino são menos observáveis nos compostos dopados com Sn.

Foi visto que a dopagem com Ga no sítio do In igualmente diminui a temperatura de ordenamento magnético e favorece o efeito Kondo. Porém, os resultados sugerem que efeitos de campo cristalino estão presentes pela variação não usual da temperatura do máximo das curvas de resistividade elétrica em função da dopagem com Ga.

Neste trabalho também são apresentados estudos da evolução do magnetismo dos elétrons $4f$, em compostos relacionados que não são férmions pesados para R_2CoGa_8 , para $\text{R} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm}$. Nestes compostos podemos observar a evolução do magnetismo e dos efeitos de campo cristalino sem a presença do efeito Kondo.

Abstract

This thesis describes the investigation of the physical properties of the (Cd, Sn, Ga)-doped Ce_2MIn_8 ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) intermetallic compounds. Temperature dependent magnetic susceptibility, heat capacity and electrical resistivity measurements were performed to characterize the macroscopic properties of the synthesized compounds. X-ray powder diffraction were used to determine their phase purity and crystal structure and X-ray and neutron magnetic scattering techniques were used to study the microscopic magnetic structure in low temperature.

The Ce_2MIn_8 ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) compounds belong to the family of the heavy-fermions Ce-based compounds $\text{Ce}_n\text{MIn}_{3n+2}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; n = 1, 2$), where the occurrence of unconventional superconductivity (USC) in many of its members has been motivating intense work in past few years. In particular these compounds present a wide range of interesting properties as Kondo effect, USC, magnetism, non Fermi liquid and Fermi liquid behavior and the occurrence of quantum critical points. Particularly interesting is the tunability of their ground state by pressure and chemical doping that revealed very interesting and rich phase diagrams with properties that are unprecedented for this class of compounds. Indeed the study of the 218 parent compounds is a great opportunity to further study the relationship between magnetism, USC and crystal structure in this family.

We report in this work five unpublished phase diagrams of this family: $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$, $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x$, $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_{8-x}\text{Cd}_x$, $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Sn}_x$ e $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Ga}_x$. Our results revealed that Cd-doping Ce_2MIn_8 enhances the antiferromagnetic ordering temperature as a function of the Cd concentration. The results suggest that the Cd-doping in these compounds is inducing an electronic tuning by locally decreasing the Ce^{3+} density of

states and this is favoring the AFM ordering according com a Doniach-like scenario. However the evolution of the maximum in the resistivity as a function of the Cd concentration and the small variation of the magnetic moment orientation of the doped compounds suggest that Cd-doping is also changing the crystal field (CEF) parameters in these compounds.

The magnetic structure studied by X-ray and neutron magnetic scattering showed the Cd-doped samples present just below T_N a commensurate antiferromagnetic structure with a propagation vector $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$. The magnetic structure determination indicates that the magnetic moment orientation of the Cd doped samples tend going to the *ab*-plane.

The Sn chemical substitution in Ce_2MIn_8 ($M = Rh, Ir$) showed Sn-doping is decreasing the magnetic order by favoring the Kondo effect. This is the opposite of the Cd-doping effect because Sn is now increasing the local density of states of the Ce^{3+} ions. As Sn-doping drives $4f$ to a more itinerant character the CEF effect are less important for this compounds.

On the other hand, the Ga-doped Ce_2RhIn_8 similarly show a decreasing of the magnetic order due to the enhancement of the Kondo effect by chemical pressure. However the unexpected evolution of the maximum in the resistivity as a function of the Ga suggests in this dopant is changing the crystal field is still an important effect in this compound.

Finally we present the $4f$ magnetism evolution studies on the series of the Ga-based R_2CoGa_8 for $R = Gd - Tm$ compounds, where one can follow the evolution of the magnetism and the CEF parameters without the presence of the Kondo effect.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii

Capítulo 1 - Introdução	1
--------------------------------	---

Capítulo 2 - Aspectos Teóricos	13
2.1 Interações Magnéticas em Sólidos	13
2.1.1. Diamagnetismo e Paramagnetismo	15
2.1.2. Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo	17
2.2 Íons de Terras Raras	20
2.3 Interação Magnética RKKY	22
2.4 Efeitos de Campo Cristalino	24
2.5 Efeito Kondo	27
2.6 Sistema de Férmions Pesados	30
2.7 Utilização das técnicas de difração de raios-x e nêutrons para determinação da estrutura magnética	33
2.7.1 Difração magnética ressonante de raios-x com ângulo azimutal fixo	33
2.7.2 Difração magnética de nêutrons	41

Capítulo 3 - Técnicas Experimentais	47
3.1. Crescimento dos monocristais	47
3.2 Caracterização estrutural por difração de raios-x	49
3.3 Medidas de susceptibilidade magnética	50

3.4 Medidas de calor específico	52
3.5 Medidas de resistividade elétrica	54
3.5.1 Medidas de resistividade elétrica com aplicação de pressão hidrostática .	56
3.7 Difração magnética ressonante de raios-x	57
3.8 Difração magnética de nêutrons.	63
3.9 Espalhamento inelástico de nêutrons	65

Capítulo 4 - Resultados e Análises dos compostos de Ce_2MIn_8 (M = Rh, Ir) dopados

4.1. Sistema Ce_2MIn_8 (M = Rh, Ir) dopado com Cd	71
4.1.1 Série $Ce_2RhIn_{8-x}Cd_x$	72
4.1.2 Série $Ce_2IrIn_{8-x}Cd_x$	80
4.1.3 Série $Ce_2Rh_{0.5}Ir_{0.5}In_{8-x}Cd_x$	85
4.1.4 Resumo das propriedades macroscópicas da família $Ce_2MIn_{8-x}Cd_x$ (M = Rh, $Rh_{0.5}Ir_{0.5}$, Ir)	90
4.2 Difração magnética de raios-x e nêutrons para Ce_2MIn_8 (M = Rh, Ir)	92
4.2.1 Difração magnética de raios-x.	92
4.2.2 Difração magnética de nêutrons	99
4.3 Espalhamento inelástico de nêutrons	105
4.4. Sistema Ce_2MIn_8 (M = Rh, Ir) dopado com Sn	108
4.5. Sistema Ce_2RhIn_8 dopado com Ga	113
4.6 Resumo geral da dopagem no sítio do In em $Ce_2(Rh,Ir)In_8$	119
4.6.1 $Ce_2(Rh,Ir)In_{8-x}Cd_x$	119
4.6.2 $Ce_2(Rh,Ir)In_{8-x}Sn_x$	120
4.6.3 $Ce_2RhIn_{8-x}Ga_x$	121

Capítulo 5 - Resultados e Análises dos compostos de R_2CoGa_8

5.1 Propriedades Estruturais	123
5.2 Propriedades magnéticas, termodinâmicas e de transporte.	125
5.3 Difração magnética de raios-x para Ho_2CoGa_8	133

Capítulo 6 - Considerações Finais	139
Apêndice A - Lista dos artigos publicados durante o período	143
Referências Bibliográficas	145

Lista de Figuras

1.1	Diagrama de Doniach mostrando o comportamento da temperatura de ordenamento magnético T_N em função da integral de troca J_{fs}	2
1.2	Estruturas cristalinas dos compostos cúbico $CeIn_3$, e tetragonais $CeMIn_5$ e Ce_2MIn_8 , para $M = Co, Rh$ ou Ir	4
1.3	Diagrama de fase generalizado da temperatura em função da composição para os férmions pesados SC $CeMIn_5$ ($M = Co, Rh, Ir$). As temperaturas de ordenamento AFM são representadas por quadrados, enquanto que as temperaturas críticas SC são representadas por círculos.	5
1.4	Gráfico da temperatura crítica SC em função da razão c/a para os compostos SC da família $CeMIn_5$ ($M = Co, Rh, Ir$).	6
1.5	Gráficos da temperatura em função da concentração de Cd para a) $CeCoIn_5$, b) $CeRhIn_5$ e c) $CeIrIn_5$, apresentados por Pham <i>et al</i> ²¹	8
1.6	Diagrama de fase da temperatura em função da concentração de Ir e (b) calor específico dividido pela temperatura em função da temperatura para os compostos $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$	9
2.1	Representação esquemática da susceptibilidade para um material a) paramagnético, b) ferromagnético e c) antiferromagnético. Adaptado das referências 31 e 32	20
2.2	Densidade de carga radial para o Ce (Ref.33) na configuração $4f^1 5d^1 6s^2$	21
2.3	Gráfico da constante de troca J_{RKKY} em função da distância entre dois íons magnéticos.	23
2.4	Angulo θ/π do spin localizado com relação ao plano- ab em função da variação do parâmetros de CEF tetragonal B_2^0 para $J = 5/2$ (Ce^{3+} , linha contínua) e $J = 9/2$ (Nd^{3+} , linha tracejada). Figura retirada da Ref.36.	26

2.5	Temperatura de Néel (normalizada pela T_N do parente cúbico) em função das flutuações magnéticas ao longo do eixo-c para $J = 5/2, 9/2$ e 6. Figura extraída da Ref.36.	26
2.6	Gráfico da resistividade do Au em função da temperatura no experimento de Hass <i>et al</i> (1934) ³⁷ mostrando um mínimo na curva de resistividade.	28
2.7	Esquema ilustrando o acoplamento entre as impurezas magnéticas e os elétrons de condução em altas e baixas temperaturas.	30
2.8	Resistividade elétrica em função da temperatura para alguns materiais da classe dos férmions pesados. Figura tirada da Ref. 33	31
2.9	Representação semi-clássica dos quatro mecanismos principais da interação entre a onda eletromagnética e um elétron livre, seus significados estão discutidos no texto ⁴⁰	35
2.10	Figura 2.12: Sistema de coordenadas usado para calcular os termos de polarização da equação 2.37.	37
2.11	Relação entre os sistemas de coordenadas da amostra e do sistema $\hat{U}_1, \hat{U}_2, \hat{U}_3$ com ângulo azimutal $\phi = 0^\circ$	40
3.1	a) Foto mostrando os elementos e o cadinho de alumina dentro do tubo de quartzo; b) Foto da centrífuga usada durante o crescimento dos monocristais.	48
3.2	Foto de alguns cristais de Ce_2RhIn_8 dopados com Cd.	49
3.3	Esquema do Magnetômetro MPMS-SQUID da <i>Quantum Design</i> : 1) Suporte da amostra; 2) Motor responsável por movimentar a amostra dentro do magnetômetro; 3) Magneto Supercondutor e bobinas captadoras no interior; 4) Impedância de fluxo de He, para controle da temperatura; 5) Cápsula do sensor SQUID; 6) Dewar.	51
3.4	Geometria das bobinas de detecção. b) sinal de resposta do sensor SQUID da posição em função da voltagem de saída.	52
3.5	Esquema da montagem da amostra na plataforma de medida do calor específico do PPMS.	54
3.6	Fotos dos porta amostras (<i>pucks</i>) ⁶¹ usados para as medidas de a) calor específico na opção <i>standard</i> e b) na opção com o refrigerador de ^3He	54
3.7	Esquema ilustrativo da configuração dos contatos elétricos na amostra para medida de resistividade elétrica no PPMS ⁶¹	55

3.8	Esquema ilustrativo da célula de pressão de 30 kbar para medida de resistividade elétrica no PPMS.	56
3.9	Esquema ilustrativo de um difratômetro de seis círculos vertical usado para as medidas de difração magnética de raios-x.	60
3.10	Esquema ilustrativo da geometria usada para análise de polarização nas medidas de difração magnética de raios-x.	61
3.11	Esquema ilustrativo do instrumento BT-9 do NCNR com os três eixos de rotação, 1) do monocromador, 2) da amostra e 3) do analisador.	64
3.12	Fotos do instrumento BT-7 do NCNR, a) Monocromadores de PG (002) e Cu (220) e b) esquema mostrando a posição do polarizador de ^3He (que não foi usado para nossas medidas) da amostra, do analisador de ^3He e do detector.	67
4.1	Difratograma do Ce_2RhIn_8 dopado com $x = 2.6 \%$ de Cd, mostrando os dados observados experimentalmente, o cálculo através do refinamento Rietveld e a diferença.	70
4.2	Gráfico da razão real de Cd/In observada experimentalmente em função da razão nominal usada para crescer as amostras.	72
4.3	Susceptibilidade magnética em função da temperatura para baixas-T, do $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$, obtido para um campo magnético aplicado de 1 kOe na direção paralela, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicular, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo-c, para amostras com concentração de 0, 0.4 e 2.6 % de Cd. O <i>inset</i> mostra o valor da susceptibilidade magnética para T de 2 – 300 K para a amostra com 2.6 % de Cd e a região na qual o ajuste utilizando a Lei de Curie-Weiss (C-W) foi realizado.	73
4.4	Resultados dos valores de θ_{CW} e μ_{eff} em altas-T obtidos dos ajustes usando a Lei de C-W para a média policristalina dos compostos de Ce_2RhIn_8 dopados com Cd.	74
4.5	a) Calor específico magnético dividido pela temperatura em função da temperatura para a série $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ para diversas concentrações de Cd. b) Cálculo da entropia magnética obtida das curvas de C_{mag}/T vs T. c) Valor da temperatura de Néel em função da concentração de Cd obtida das curvas de C_{mag}/T vs T. O <i>inset</i> do painel a) mostra o cálculo do calor específico magnético para a amostra com $x = 2.6 \%$ de Cd.	75

4.6	a) Resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura para baixas-T, para compostos de Ce_2RhIn_8 puro e dopados com Cd. A seta tracejada aponta para o <i>kink</i> referente à T_N . O <i>inset</i> mostra $\rho(T)$ para o intervalo de 0 – 300 K e aponta para o máximo da curva de ρ vs T, T_{MAX} . b) T_{MAX} em função da concentração de Cd.	77
4.7	a) Resistividade em função da temperatura para diferentes pressões hidrostáticas aplicadas na amostra de Ce_2RhIn_8 dopada com 0.4 % de Cd . Em b) o detalhe das curvas em baixas temperaturas.	79
4.8	T_N (diamantes) e T_{MAX} (triângulos) obtidos das curvas de resistividade em função da temperatura para diferentes pressões aplicadas para a amostra de Ce_2RhIn_8 dopada com $x = 0.4$ % de Cd.	79
4.9	Susceptibilidade magnética em função da temperatura para baixas-T do $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x$, obtido para um campo magnético aplicado de 1 kOe paralelamente, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicularmente, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo-c, para amostras com concentração de 0, 0.4 e 2.6 % de Cd. O <i>inset</i> mostra o valor da susceptibilidade magnética para T de 2.0 – 300 K para a amostra com 2.6 % de Cd e a região usada no ajuste de uma Lei de C-W.	81
4.10	a) Calor específico eletrônico dividido pela temperatura em função de T para a série $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ para diversas concentrações de Cd. b) Entropia magnética correspondente obtida das curvas de C_{mag}/T vs T. c) Valor da temperatura de Néel em função da concentração de Cd obtida das curvas de C_{mag}/T vs T. O <i>inset</i> do painel a) mostra o cálculo do calor específico eletrônico para a amostra com $x = 2.6$ % de Cd.	83
4.11	a) Resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura para baixas-T, para compostos de Ce_2IrIn_8 puro e dopados com Cd. A seta tracejada aponta para o <i>kink</i> referente à T_N . O <i>inset</i> mostra $\rho(T)$ para o intervalo de 2.0 – 300 K e aponta para o máximo da curva de ρ vs T, T_{MAX} . b) T_{MAX} em função da concentração de Cd.	85
4.12	Susceptibilidade magnética em função da temperatura para baixas-T do $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_{8-x}\text{Cd}_x$, obtido para um campo magnético aplicado de 1 kOe paralelamente, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicularmente, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo-c, para amostras com concentração de 0, 0.4 e 2.6 % de Cd. O <i>inset</i> mostra o valor da susceptibilidade magnética para T de 2.0 – 300 K para a amostra com 2.6 % de Cd e a região usada no ajuste de uma Lei de C-W.	86

4.13	a) Calor específico eletrônico dividido pela temperatura em função de T para a série $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_{8-x}\text{Cd}_x$ para diversas concentrações de Cd. b) Entropia magnética correspondente obtida das curvas de C_{mag}/T vs T. c) Valor da temperatura de Néel em função da concentração de Cd obtida das curvas de C_{mag}/T vs T. O <i>inset</i> do painel a) mostra o cálculo do calor específico eletrônico para a amostra com $x = 2.6$ % de Cd.	88
4.14	a) Resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura para baixas-T, para compostos de $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_{8-x}\text{Cd}_x$. A seta tracejada aponta para o <i>kink</i> referente à T_N . O <i>inset</i> mostra $\rho(T)$ para o intervalo de 2.0 – 300 K e aponta para o máximo da curva de ρ vs T. b) T_{MAX} em função da concentração de Cd.	89
4.15	a) T_N obtidos das medidas de calor específico e b) T_{MAX} obtido das curvas de resistividade elétrica em função da concentração de Cd para $\text{Ce}_2\text{MIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ (M = Rh, $\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$, Ir). Os dados dos compostos CeMIn_5 foram tirados da Ref. 21.	91
4.16	Varredura θ do pico magnético ($1/2 \times 1/2 \times 9$) para $T = 2.0$ K (quadrados) $T = 4.6$ K (triângulos) no canal $\pi-\sigma'$, na energia da borda Ce- L_2 para a amostra de Ce_2RhIn_8 dopado com 2.6 % de Cd. A linha indica o ajuste de uma função Voigt e a seta aponta para o valor da largura a meia altura (FWHM).	93
4.17	Dependência em temperatura do momento magnético dos íons de Ce^{3+} (proporcional à raiz quadrada da intensidade integrada) obtido enquanto a amostra era aquecida de 2.0 – 5.2 K na energia Ce- L_2 ; e b) intensidade em função da energia medido em torno da borda L_2 do Ce para $T = 2.0$ K, para o pico ($1/2 \times 1/2 \times 9$) no canal $\pi-\sigma'$	94
4.18	a) Geometria de difração em relação às direções da amostra; b) vetor da direção do momento magnético descrito em relação à célula unitária da amostra.	96
4.19	Intensidade normalizada em função do valor de l (círculos) para as reflexões ($1/2 \times 1/2 \times l$) medidas em 2.0 K, na energia da borda Ce- L_2 , no canal de polarização $\sigma-\pi'$. Modelo teórico para $\psi = 45^\circ$ e $\eta = 0^\circ$ (linha tracejada), $\eta = 90^\circ$ (linha pontilhada) e $\eta = 47^\circ$ (linha contínua).	97
4.20	Esquema da célula unitária do cristal de Ce218 mostrando a orientação do momento magnético dos íons de Ce^{3+} , para o Ce_2RhIn_8 com $x = 2.6$ % de Cd, com relação aos eixos cristalográficos e a orientação relativa entre eles (Figura adaptada da referência 16).	98

4.21	Varredura θ do pico magnético ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$) para $T = 2.0$ K com $E = 35$ meV para a amostra de Ce_2IrIn_8 dopado com 2.6 % de Cd. A linha indica o ajuste de uma função Voigt e a seta aponta para o valor da largura a meia altura (FWHM).	100
4.22	a) Dependência com a temperatura da intensidade obtida para temperaturas entre 2.0 K e 4.5 K e $E = 35$ meV para o pico ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$) do Ce_2IrIn_8 dopado com 2.6 % de Cd.	101
4.23	Seção de choque observada em função do valor de l (triângulos) para as reflexões ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} l$) medidas em 2.0 K, com $E = 35$ meV. Modelo teórico para $s = 0.6 \mu_B$ e $\eta = 0^\circ$ (linha tracejada), $\eta = 90^\circ$ (linha pontilhada) e $\eta = 21^\circ$ (linha contínua).	103
4.24	Esquema da célula unitária do cristal de Ce_2IrIn_8 mostrando a orientação do momento magnético dos íons de Ce^{3+} , para o Ce_2IrIn_8 com $x = 2.6$ % de Cd, com relação aos eixos cristalográficos e relativa entre os íons (Figura adaptada da referência 16).	104
4.25	Intensidade normalizada em função da energia para $Q = 3.1 \text{ \AA}^{-1}$ e diferentes T , para a) $E = 2 - 10$ meV e b) $E = 10 - 40$ meV.	106
4.26	Intensidade normalizada em função da energia para $Q = 3.7 \text{ \AA}^{-1}$ e diferentes T , para a) $E = 0 - 10$ meV e b) $E = 10 - 40$ meV.	107
4.27	Susceptibilidade magnética em função da temperatura, para $\text{Ce}_2\text{MIn}_{8-x}\text{Sn}_x$, para $M = \text{Rh}$ (a), $\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$ (b) e Ir (c); obtido para um campo magnético aplicado de 1 kOe na direção paralela, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicular, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo- c , para amostras com concentração 1.7 % de Sn. A linha em a) mostra o ajuste de uma Lei de Curie-Weiss para $T > 150$ K.	109
4.28	Resultados dos valores da temperatura de C-W (θ_{CW}) e do momento efetivo (μ_{eff}) em altas- T obtidos dos ajustes da Lei de C-W para a média policristalina dos compostos de Ce_2RhIn_8 dopados com Sn.	110
4.29	Calor específico magnético dividido pela temperatura em função de T para a série $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Sn}_x$ para diversas concentrações de Sn.	111
4.30	a) Resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura compostos de Ce_2MIn_8 . O <i>inset</i> mostra $\rho(T)$ para o intervalo de 2.0 – 300 K e aponta para o máximo da curva de ρ vs T . b) T_{MAX} em função da concentração de Sn. . .	112

4.31	Susceptibilidade magnética em função da temperatura, para $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Ga}_x$, para $x = 0, 0.2$ e 0.5 % de Ga, obtido para um campo magnético aplicado de 1 kOe na direção paralela, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicular, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo- c	114
4.32	Resultados dos valores da temperatura de C-W (θ_{CW}) e do momento efetivo (μ_{eff}) em altas-T obtidos dos ajustes da Lei de C-W para a média policristalina dos compostos de Ce_2RhIn_8 dopados com Ga.	115
4.33	a) Calor específico magnético dividido pela temperatura em função da temperatura para a série $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Ga}_x$ para diferentes concentrações de Ga. b) Cálculo da entropia magnética obtida das curvas de C_{mag}/T vs T. c) Valor da temperatura de Néel em função da concentração de Cd obtida das curvas de C_{mag}/T vs T.	116
4.34	a) Resistividade elétrica ρ (T) em função da temperatura para baixas-T, para compostos de Ce_2RhIn_8 puro e dopados com Ga. T_{MAX} em função da concentração de Ga.	117
4.35	a) Resistividade em função da temperatura para diferentes pressões hidrostáticas aplicadas na amostra de Ce_2RhIn_8 dopada com 0.4 % de Ga. b) T_{MAX} em função da pressão para Ce_2RhIn_8 dopada com 0.4 % Ga (círculos) e Cd (triângulos).	118
5.1	Difratograma do Ho_2CoGa_8 mostrando os dados observados experimentalmente, o cálculo através do refinamento Rietveld e a diferença entre eles.	124
5.2	Difratogramas de pó dos compostos de R_2CoGa_8 , mostrando a evolução dos picos de difração em função da mudança da terra-rara.	125
5.3	Susceptibilidade magnética em função de T, para R_2CoGa_8 , obtido para um campo magnético aplicado de 1 kOe na direção paralela, (símbolos fechados) e perpendicular, (símbolos abertos) ao eixo- c para R = a) Gd; b) Tb; c) Dy; d) Ho; e) Er e f) Tm.	126
5.4	a) Dependência da temperatura de C-W (θ_{CW}) e b) T_{N} observados experimentalmente (quadrados) e o fator de de Gennes (círculos) em função da terra rara para R_2CoGa_8	129
5.5	Calor específico em função de T, para R_2CoGa_8 para R = a) Gd; b) Tb; c) Dy; d) Ho; e) Er e f) Tm.	130
5.6	Resistividade em função de T para R_2CoGa_8 . a) R = Gd, b) R = Dy e c) R = Ho.	132

5.7	Varredura θ_A do cristal analisador do pico magnético ($5/2 \ 1/2 \ 1/2$) para $T = 2.0$ K para o canal $\sigma\text{-}\sigma'$ e $\sigma\text{-}\pi'$, na energia da borda Ho-L_3 para a amostra de Ho_2CoGa_8 . A linha indica o ajuste de uma função Voigt.	134
5.8	Dependência em temperatura do momento magnético dos íons de Ho^{3+} (proporcional à raiz quadrada da intensidade integrada) para $T = 2.0 - 5.2$ K na energia Ho-L_3 no canal $\sigma\text{-}\pi'$	135
5.9	Forma de linha do pico de ressonância das reflexões magnéticas ($5/2 \ 1/2 \ 1/2$) e ($7/2 \ -1/2 \ 5/2$) medidas no canal $\sigma\text{-}\pi'$ em torno da borda Ho-L_3	136
5.10	Intensidade normalizada em função de Q para as reflexões do tipo ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$) medidas em 2 K, na energia da borda Ho-L_3 , no canal de polarização $\sigma\text{-}\pi'$	137

Lista de Tabelas

2.1	Equivalência dos valores de L usados para representar o estado fundamental pelas Regras de Hund.	22
2.2	Estados fundamentais magnéticos para os íons de terras raras trivalentes usando as regras de Hund. Para cada íons são mostrados os valores de S , L e J , a representação do estado fundamental e os valores do μ_{eff} calculados e experimentais ³² ..	22
2.3	Propriedades do nêutron ..	42
4.1	Seção de choque observada experimentalmente (σ_{exp}) dos picos magnéticos ($1/2 \times 1/2 \ l$) em unidades de mb, com $E = 35 \text{ meV}$ e $T = 2.0 \text{ K}$. σ_{calc} foi calculado para $\eta = 45^\circ$ e $s = 0.9 \mu_B$	105
5.1	Parâmetros de rede da célula unitária tetragonal dos compostos de R_2CoGa_8 obtidos pelo refinamento Rietvel	124
5.2	Valor do momento efetivo μ_{eff} em μ_B para os compostos R_2CoGa_8	128

Capítulo 1 - Introdução

O entendimento fundamental de fenômenos coletivos envolvendo sistemas de elétrons fortemente correlacionados representa um dos maiores desafios da Física da Matéria Condensada. Uma grande variedade de classes de materiais de interesse científico e tecnológico tem suas propriedades físicas governadas por elétrons que interagem fortemente entre si, como por exemplo: i) Supercondutores de Alta temperatura crítica, orgânicos e à base de grafite; ii) Manganitas com magnetoresistência colossal e iii) metais tipo férmions pesados. Nestes materiais, propriedades eletrônicas e magnéticas se inter-relacionam gerando interessantes propriedades físicas de difícil entendimento microscópico. Por exemplo, para o caso dos supercondutores não-convencionais tipo HTSC e/ou Férmions Pesados Supercondutores, em maior ou menor grau, a supercondutividade (SC) parece descender de um parente magnético que pode ser “eletronicamente” modificado até se tornar um supercondutor na vizinhança do ponto onde $T_N \rightarrow 0$, chamado de ponto crítico quântico (QCP).

Dentre as mais variadas classes de sistemas de elétrons fortemente correlacionados, os compostos tipo férmions pesados supercondutores (HFS) constituem uma das classes mais tradicionalmente estudadas. Denominam-se férmions pesados os compostos metálicos que em baixas temperaturas apresentam propriedades físicas associadas com um aumento excessivo da massa efetiva dos elétrons de condução.

A assinatura experimental deste efeito é um altíssimo valor do calor específico eletrônico γ ($> 50 \text{ mJ/mol-K}^2$ podendo chegar a mais de 1000 mJ/mol-K^2) encontrado para estes materiais. Estes compostos, em geral, são formados à base de terras raras (Ce, Yb) ou actínídeos (U, Pu), com camada f incompleta. Em altas temperaturas estes elétrons da camada f são bem localizados e o sistema se comporta como um metal paramagnético. Já em baixas temperaturas, os estados eletrônicos destes sistemas sofrem

uma renormalização e suas propriedades físicas são discutidas em geral dentro do modelo de Doniach para uma rede Kondo unidimensional¹. O estado fundamental destes sistemas torna-se consequência de um delicado balanço entre as interações magnéticas do tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), devido aos momentos magnéticos localizados f , e o efeito Kondo. As temperaturas características destas interações dependem da integral de troca J_{fs} entre os momentos localizados e os elétrons de condução. Tipicamente as interações magnéticas RKKY pela escala em energia dada pelas temperaturas $T_{\text{RKKY}} \sim J_{fs}^2$, enquanto o efeito Kondo é caracterizado por $T_K \sim \exp(-1/J_{fs}n(\epsilon_F))$, sendo $n(\epsilon_F)$ a densidade de estados no nível de Fermi. Para pequenos valores de J_{fs} as interações RKKY prevalecem, com o consequente ordenamento magnético do sistema de spins e um inicial aumento da temperatura de ordenamento. A partir de certos valores de J_{fs} , o efeito Kondo passa a atuar significativamente, competindo com as interações magnéticas e reduzindo a temperatura de ordem. Ocorrerá, portanto, um máximo na curva de $T_N \times J_{fs}$. Com o subsequente aumento de J_{fs} , o sistema será conduzido a uma transição de fase quântica em $T = 0$, em um valor crítico $J_{fs,c}$, no QCP. A figura 1.1 ilustra o comportamento qualitativo da temperatura de ordenamento magnético T_N em função do parâmetro de troca J_{fs} no modelo de Doniach.

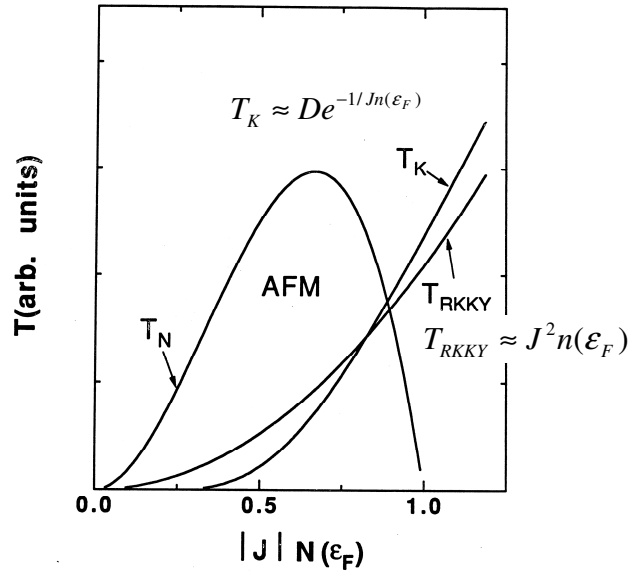


Figura 1.1: Diagrama de Doniach¹ mostrando o comportamento da temperatura de ordenamento magnético T_N em função da integral de troca J_{fs} .

Na prática, o parâmetro J_{fs} pode ser modificado através da variação de um parâmetro de controle que pode ser, por exemplo, pressão hidrostática, dopagem ou campo magnético. Na vizinhança deste QCP, estes sistemas comumente apresentam um comportamento tipo não-líquido de Fermi (NFL) com características distintas às esperadas para metais tipos líquidos de Fermi. Ao contrário, para sistemas próximos a um QCP, invariavelmente, ocorre uma resistividade linear em função de T ($\Delta\rho \propto T$) e um calor específico que varia com $\gamma = C/T \propto -\ln(T/T_0)$ em muito baixas temperaturas ^{2,3}

Além do crescente interesse pelas propriedades físicas associadas a estes fenômenos críticos quânticos⁴, uma outra propriedade interessante que ocorre em alguns destes materiais é o surgimento da SC não-convencional envolvendo os elétrons pesados nos limites da transição magnética - não-magnética em $T = 0$. A ocorrência da SC próxima ao QCP leva à suposição de que a SC nos férmions pesados é mediada pelas flutuações críticas de spin existentes nesta fronteira^{5,6}.

Uma das séries de férmions pesados que mais atraiu a comunidade científica nos últimos dez anos, foi a descoberta da série de férmions pesados supercondutores $CeMIn_5$ ($M = Co, Rh, Ir$)^{7,8,9}. Os compostos $CeMIn_5$ pertencem a família $Ce_mM_nIn_{3m+2n}$ ($M = Co, Rh, Ir$; $m=1,2$; $n=0,1$) e podem ser vistos com variantes tetragonais dos compostos cúbicos $CeIn_3$ ($m=1$, $n=0$). Quando uma camada de MIn_2 é introduzida na estrutura cúbica, a estrutura cristalina dos $CeMIn_5$ (chamados de 115, com $m=1$ e $n=1$) passa então a tetragonal e a apresentar camadas alternadas de $CeIn_3$ e MIn_2 ao longo do eixo- c ⁸. Esses compostos são chamados de monocamada, por apresentarem apenas um átomo de Ce por célula unitária. Se mais uma camada de $CeIn_3$ for introduzida ao longo do eixo- c , a estrutura passamos para os compostos também tetragonais Ce_2MIn_8 (chamados de 218, com $m=2$ e $n=1$), que são a versão bi-camada no qual duas camadas de $CeIn_3$ para cada camada de MIn_2 se alternam ao longo do eixo- c . A figura 1.2 mostra esquematicamente a célula unitária para cada um dos três membros da família $Ce_mM_nIn_{3m+2n}$ ($M=Co, Rh, Ir$; $m=1,2$; $n=0,1$).

Para os compostos da família $Ce_mM_nIn_{3m+2n}$ o Ce entra com valência 3+ e portanto apresenta um elétron na camada 4f. Elétrons 4f são bem localizados no interior do íon e blindados pelas camadas externas s e p . Nesta configuração o acoplamento spin-órbita é mais forte que os efeitos de campo cristalino eletrônico (CEF) e o estado

fundamental é geralmente determinado pelas Regras de Hund e apresenta o multipletto $J = 5/2$. Em uma simetria tetragonal (caso dos 115 e 218) a degenerescência do estado fundamental é quebrada pelo CEF tetragonal em três dubletos. Considerando que substituições químicas ou aplicação de pressão variam não apenas o parâmetro de troca J_{fs} , mas também o potencial eletrostático no qual os íons de Ce^{3+} estão imersos, podemos acreditar que variando parâmetros externos estamos mudando também os parâmetros de CEF e assim o estado fundamental dos diferentes compostos da família $Ce_mM_nIn_{3m+2n}$ vai ter suas propriedades definidas por um intrincado balanço entre as interações magnéticas RKKY, o efeito Kondo e os efeitos de campo cristalino.

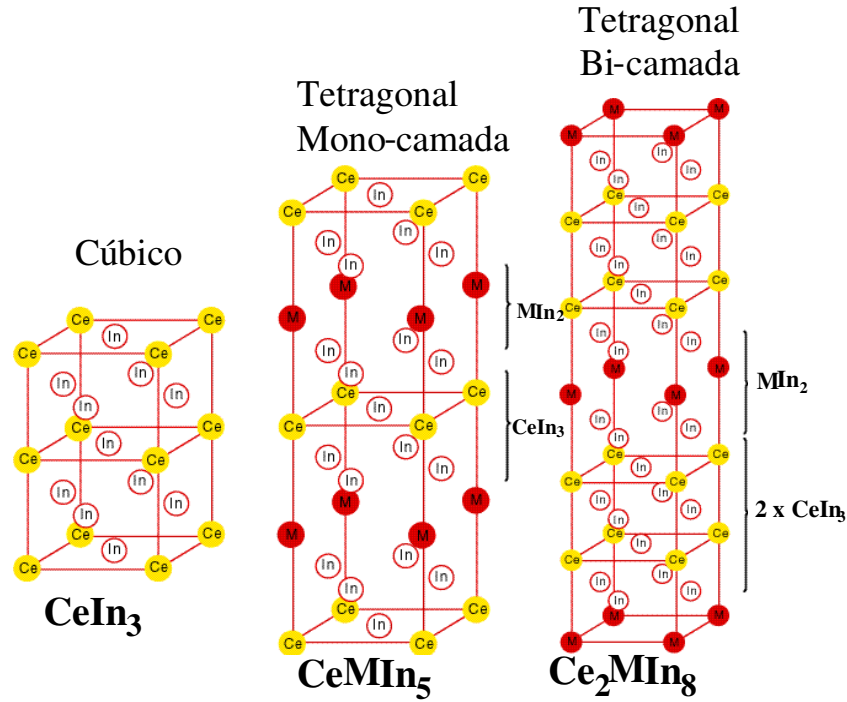


Figura 1.2: Estruturas cristalinas dos compostos cúbico $CeIn_3$, e tetragonais $CeMIn_5$ e Ce_2MIn_8 , para $M = Co, Rh$ ou Ir .

O composto cúbico $CeIn_3$ apresenta ordenamento antiferromagnético (AFM) com temperatura de Néel, $T_N = 10$ K. A aplicação de pressão hidrostática neste composto revelou que o sistema pode ser levado do estado AFM até as proximidades do QCP onde um estado de SC não convencional se desenvolve, com $P_C \sim 20$ kbar e $T_C = 0.2$ K⁶. Para os compostos tetragonais 115, observa-se que o $CeRhIn_5$ ($\gamma \sim 400$ mJ/mol K²) ordena

(AFM) com $T_N = 3.8 \text{ K}$ ⁷, enquanto o CeIrIn_5 ($\gamma \sim 750 \text{ mJ/mol K}^2$), que apresenta SC volumétrica à pressão ambiente, tem uma transição SC com temperatura crítica $T_C \sim 0.4 \text{ K}$ ⁸. O mais importante membro desta família, o CeCoIn_5 ($\gamma \sim 300 \text{ mJ/mol K}^2$), apresenta o recorde em $T_C = 2.3 \text{ K}$ para esta família de férmions pesados SC⁹. Como não bastassem as propriedades acima mencionadas nos compostos estequiométricos CeMIn_5 , estudos de dopagem nas ligas monocristalinas de $\text{CeRh}_{1-x}(\text{Ir,Co})_x\text{In}_5$ ¹⁰ revelaram o diagrama de fase mostrado na figura 1.3 através do gráfico de $T^*(\text{K})$ (que pode ser T_N ou T_C) em função da composição. Neste diagrama algumas características, sem precedentes em compostos do tipo férmions pesados SC, merecem destaque: 1) as amplas regiões de coexistência de AFM e SC e 2) a resistência do estado supercondutor à dopagem. Estas propriedades são surpreendentes para esta classe de sistemas e muito se assemelham às propriedades reveladas pelos diagramas de fases dos SC de altas temperaturas críticas, mostrando, como o sistema pode ter seu estado fundamental sintonizável através da dopagem entre os estados AFM e SC. Na figura 1.3 as temperaturas de ordenamento AFM são representadas por quadrados, enquanto que as temperaturas críticas SC são representadas por círculos

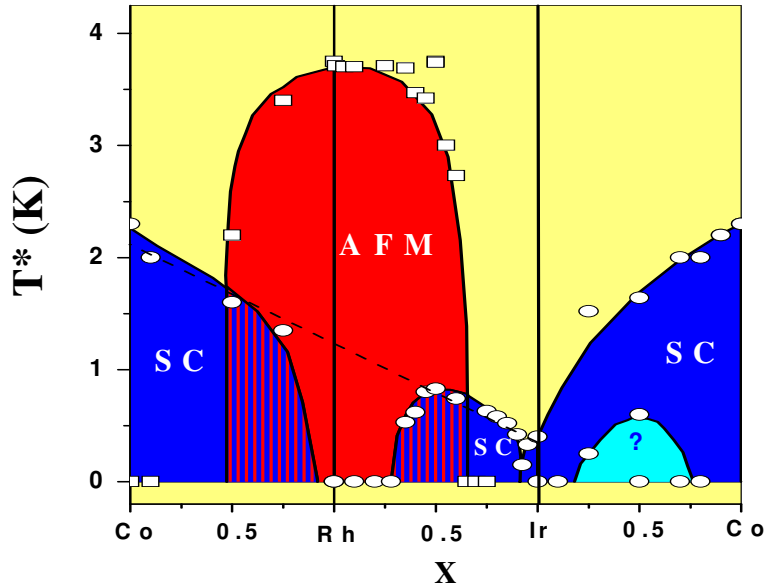


Figura 1.3. Diagrama de fase generalizado da temperatura em função da composição para os férmions pesados SC CeMIn_5 ($M = \text{Co, Rh, Ir}$). As temperaturas de ordenamento AFM são representadas por quadrados, enquanto que as temperaturas críticas SC são representadas por círculos.

Além das importantes propriedades mostradas acima, uma outra sistemática bastante interessante encontrada nos estudos das ligas intermetálicas $\text{CeRh}_{1-x}(\text{Ir},\text{Co})_x\text{In}_5$ foi a relação linear entre a T_C dos compostos que apresentam SC (círculos no diagrama da figura 1.3) em função da razão entre seus parâmetros de rede, c/a ¹⁰. Levando-se em conta que o composto cúbico CeIn_3 possui uma T_C à altas pressões de ~ 0.2 K, é razoável argumentar que a redução da dimensionalidade ajuda a SC, e que T_C é maior quanto mais bidimensional for o material. O gráfico da figura 1.4 mostra T_C (K) em função da razão c/a para os compostos SC da série $\text{CeRh}_{1-x}(\text{Ir},\text{Co})_x\text{In}_5$.

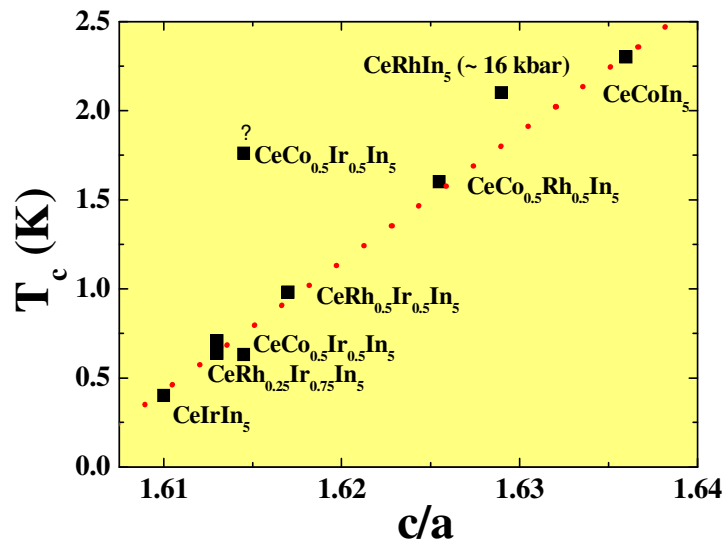


Figura 1.4. Gráfico da temperatura crítica SC em função da razão c/a para os compostos SC da família CeMIn_5 ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$).

Esta observação de que a temperatura crítica SC pode estar relacionada com algum parâmetro relacionado a dimensionalidade de um determinado sistema estimulou uma continuada busca de novos férmions pesados SC com esta mesma estrutura 115 que culminou com a descoberta do primeiro supercondutor a base de Pu, PuCoGa_5 com $T_C = 18$ K¹¹. Também para os compostos a base de Pu, a relação linear entre T_C e c/a foi observada com a mesma inclinação encontrada para os compostos de CeMIn_5 ¹². Recentemente, estudos de Ressonância Magnética Nuclear¹³ revelaram que a SC encontrada em PuCoGa_5 é não-convencional, com simetria *d-wave*, e possui propriedades termodinâmicas análogas a de outros férmions pesados SC e SC de alta temperatura crítica. Esta inter-relação entre estas duas classes de materiais de sistema

eletrônicos com alta correlação eletrônica abre uma excelente oportunidade de avançar em um dos mais intrigantes problemas em aberto na física do estado sólido, que é o entendimento dos mecanismos responsáveis pela ocorrência da SC de Alta-Tc, e sua inter-relação com a proximidade do magnetismo e de flutuações magnéticas associadas a um QCP.

Devido a alta sintonização do estado fundamental nos compostos CeMIn_5 existem um grande número de estudos explorando a existência das fases SC e AFM e fenômenos utilizando dopagem e pressão como parâmetro de controle. Um exemplo da utilização da pressão hidrostática foi o trabalho realizado em monocristais de CeRhIn_5 , que a pressão ambiente é AFM com $T_N = 3.8 \text{ K}$ mas exibe uma evolução em função da pressão não convencional ao estado supercondutor para $P > P_C = 16 \text{ kbar}$, com $T_C \cong 2 \text{ K}^{7,14}$. Outros exemplos interessantes de estudos realizados nos 115 são as dopagens em outros sítios cristalográficos além da substituição do metal de transição, como 1) substituição do Ce por $\text{La}^{15,16}$ e 2) substituição do In por $\text{Sn}^{17,18,19,20}$ e $\text{Cd}^{21,22,23}$.

Para o primeiro caso, pelo fato do La^{3+} ser um íon não magnético, a dopagem de La nos compostos CeMIn_5 leva à chamada diluição do magnetismo proveniente dos íons de Ce^{3+} e os resultados mostraram que tanto o magnetismo quanto a SC são enfraquecidos em função do aumento da concentração de $\text{La}^{15,16}$.

Para a dopagem com Sn ou Cd no sítio do In o principal efeito é a sintonização eletrônica local uma vez que o Cd tem um elétron (e^-) *p* a menos e Sn um e^- *p* a mais que o In. A dopagem com Sn em compostos da família CeMIn_5 mostrou a supressão da fase SC para $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ e do AFM para o $\text{CeRhIn}_{5-x}\text{Sn}_x$, sugerindo que o Sn está favorecendo o efeito Kondo nestes materiais. A dopagem com Cd nos compostos CeMIn_5 mostrou a supressão da SC para $\text{Ce}(\text{Co},\text{Ir})\text{In}_{5-x}\text{Cd}_x$ e uma inicial supressão do AFM para $\text{CeRhIn}_{5-x}\text{Cd}_x$ porém, para concentrações maiores, observou-se um aumento sistemático do ordenamento AFM para os três membros desta família. Estes resultados sugerem que o Cd está agindo de modo a favorecer o ordenamento magnético RKKY. A figura 1.5 mostra os resultados encontrados por Pham *et al* ²¹ para os compostos $\text{CeMIn}_{5-x}\text{Cd}_x$ para $M = \text{Co}, \text{Rh}$ e Ir . Um recente trabalho de ressonância magnética nuclear²³ realizado no composto de CeCoIn_5 dopado com Cd mostrou que o Cd induz localmente a nucleação de bolhas de AFM dentro da fase SC através do aumento da densidade de carga local dos

íons de Ce^{3+} o que leva à uma supressão local da SC. O cenário de mudança de densidade local introduzida tanto pelo Cd quanto pelo Sn parece ser consistente também na explicação da existência de valores de resistividade zero nas curvas de resistividade em função da temperatura para o sistema CeRhIn_5 dopado com Sn sob pressão¹⁸, mesmo sem o aparecimento de uma SC do tipo volumétrica para a amostra em questão. Acredita-se que neste caso o Sn está induzindo SC local¹⁸.

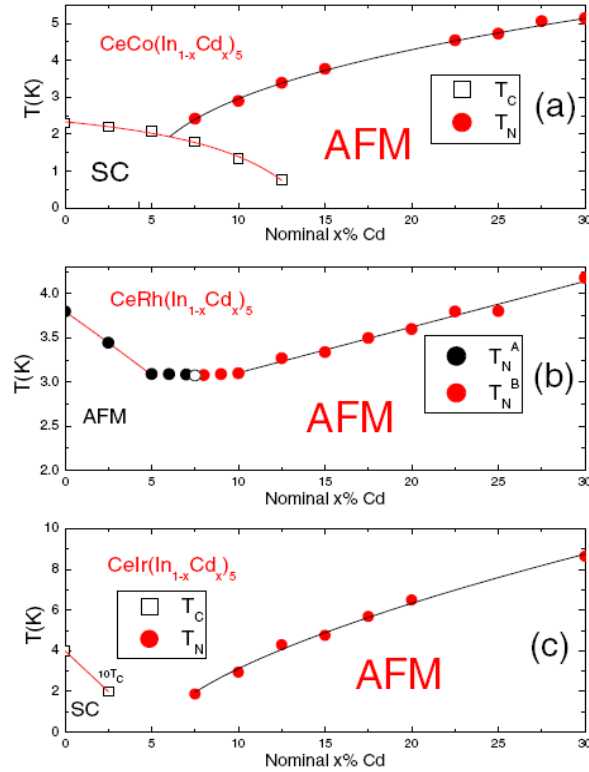


Figura 1.5: Gráficos da temperatura em função da concentração de Cd para a) CeCoIn_5 , b) CeRhIn_5 e c) CeIrIn_5 , apresentados por Pham *et al*²¹.

Apesar da grande quantidade de trabalhos realizados utilizando diferentes técnicas experimentais nos compostos de CeMIn_5 dopados com Sn ou Cd, o mecanismo microscópico da sintonização eletrônica do estado fundamental induzida por esta substituição permanece sem resposta e não existe ainda uma conclusão sobre como o efeito destes dopantes afeta a anisotropia e as interações magnéticas entre os íons de Ce^{3+} na rede cristalina. Para ajudar a encontrar uma resposta para esta questão, uma das tentativas é estender estudos de dopagem no sítio do In para outros membros da família $\text{Ce}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; m = 1, 2; n = 0, 1$).

Em particular estamos interessados e motivados em estender estes estudos para os membros com $m = 2$ e $n = 1$, Ce_2MIn_8 para os quais estudos envolvendo dopagem do sítio do In foram muito pouco explorados até o momento²⁴.

Para os compostos estequiométricos Ce_2MIn_8 observa-se que Ce_2RhIn_8 ($\gamma \sim 400$ mJ/mol K²) apresenta um ordenamento AFM com $T_N = 2.8$ K²⁵ e torna-se SC para pressões hidrostáticas aplicadas acima de $P_C = 16$ kbar com $T_C = 2.1$ K²⁶. O composto Ce_2CoIn_8 ($\gamma \sim 500$ mJ/mol K²) não possui ordenamento magnético e apresenta SC não convencional com $T_C \sim 0.4$ K²⁷, que é uma ordem de grandeza menor que a T_C do parente 115, CeCoIn_5 . E por fim o Ce_2IrIn_8 apresenta uma fase tipo vidro de spin para temperaturas de congelamento $T_g \sim 0.6$ K²⁸.

Estudos detalhados de dopagem no metal de transição para os compostos $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ ^{29,30} revelaram o diagrama de fase abaixo construído a partir de dados de calor específico e resistividade elétrica mostram também para o caso dos 218 regiões de coexistência entre fases AFM e SC. A figura 1.6 mostra a) o diagrama de fase da temperatura em função da dopagem e b) medidas do calor específico dividido pela temperatura em função da temperatura para diversos compostos $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$.

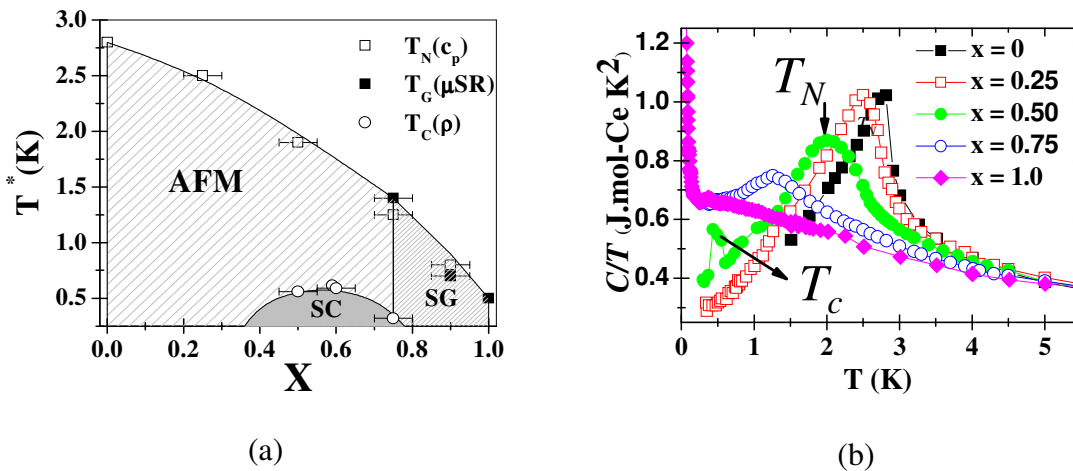


Figura 1.6: a) Diagrama de fase da temperatura em função da concentração de Ir e (b) calor específico dividido pela temperatura em função da temperatura para os compostos $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$.

Na figura 1.6a podemos observar que apesar da coexistência de fases AFM e SC também ocorrer para os 218, a região de coexistência é menor, além das temperaturas críticas SC serem também menores do que no caso dos 115 (Fig. 1.3). Isso sugere que as

propriedades físicas relacionadas ao surgimento da SC podem estar sendo modificadas pelo fato da estrutura 218 ser mais “tridimensional” que a estrutura 115, uma vez que a distância relativa entre os átomos de Ce ao longo do eixo-*c* é menor para os 218.

Ressaltamos aqui que a preparação de alguns dos compostos dopados de $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ e a realização de algumas das medidas experimentais feitas para a construção do diagrama de fase da figura 1.6 foram realizadas durante o desenvolvimento desta tese de doutorado e foram um ponto de partida para os subsequentes estudos deste projeto de doutorado.

O principal objetivo desta tese de doutorado foi preparar, caracterizar e estudar as propriedades físicas do compostos monocristalinos Ce_2MIn_8 ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) dopados com Sn, Cd e Ga. Já que trabalhos similares foram muito explorados para os compostos CeMIn_5 , a comparação entre os diagramas pode trazer um entendimento muito mais completo sobre a importância da dimensionalidade e da anisotropia magnética e estrutural destes compostos nas diversas fases que se inter-relacionam em seus diagramas.

Na prática, monocristais de $\text{Ce}_2(\text{Rh}, \text{Ir})\text{In}_8$ dopados com Sn, Cd e Ga para diversas concentrações de dopantes foram preparados através da técnica de fluxo metálico, sendo o elemento In colocado em excesso para servir como fluxo. Os monocristais foram inicialmente caracterizados estruturalmente por difração de raios-x e, posteriormente, suas propriedades físicas foram estudadas por medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e resistividade elétrica para $T > 2 \text{ K}$. A partir das caracterizações iniciais, medidas complementares como aplicação de pressão hidrostática, determinação da estrutura magnética em baixas temperaturas e estudos da mudança do campo cristalino para diferentes compostos de $\text{Ce}_2(\text{Rh}, \text{Ir})\text{In}_8$, dopados ou não, foram realizados ao longo de todo o trabalho.

Além dos estudos envolvendo os compostos à base de Ce da família $\text{Ce}_2(\text{Rh}, \text{Ir})\text{In}_8$ foi estudado também a evolução do magnetismo dos elétrons *4f*, em compostos relacionados não-supercondutores para outras terras-raras. Foram estudados os compostos isoestruturais R_2CoGa_8 para $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ e Lu . Estudos seguindo a evolução das propriedades magnética da família $\text{R}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $m=1,2$; $n=0,1$) para $\text{R} = \text{terra-rara}$, foram recentemente realizados e mostraram uma

interessante evolução do magnetismo relacionado com a mudança dos parâmetros de CEF ao longo da série em função de R. O objetivo foi determinar se as propriedades encontradas para compostos da família $R_mM_nIn_{3m+2n}$ a base de In se repetem também para a série a base de Ga.

Os principais resultados obtidos nesse trabalho são: i) diagrama de fase e determinação da estrutura magnética (para algumas concentrações) dos compostos das séries: $Ce_2RhIn_{8-x}Cd_x$, $Ce_2IrIn_{8-x}Cd_x$ e $Ce_2Rh_{0.5}Ir_{0.5}In_{8-x}Cd_x$; estas séries foram escolhidas de maneira que os compostos puros ($x = 0$) se encontrassem em regiões distintas do diagrama da fig. 1.6a, tendo desta maneira, estados fundamentais diferentes; ii) diagrama de fase da série $Ce_2RhIn_{8-x}Ga_x$; iii) estudos comparativos para cristais de $Ce_2(Rh, Ir)In_8$ dopados com Sn para algumas concentrações; iv) evolução das propriedades magnéticas e determinação da estrutura magnética (para $R = Ho$) dos compostos da série R_2CoGa_8 ($R =$ terra-rara).

Esta tese está organizada em seis capítulos divididos da seguinte forma: No capítulo 2, estão apresentados de forma sucinta alguns aspectos teóricos necessários para o melhor entendimento dos resultados experimentais obtidos. Esse capítulo inclui uma revisão das interações magnéticas em sólidos, das principais propriedades dos íons de terras-raras, das interações RKKY, do efeito Kondo e das interações de campo cristalino. As últimas seções são dedicadas à explicação das técnicas de espalhamento magnético de raios-x e de nêutrons.

O Capítulo 3 descreve as técnicas experimentais utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho; aborda o processo de crescimento dos monocristais e as diversas técnicas de caracterização que incluíram: difração de pó de raios-x, susceptibilidade magnética, calor específico, resistividade elétrica e difração magnética de raios-x e de nêutrons.

Os capítulos 4 e 5 apresentam os resultados experimentais e discussões respectivamente para os compostos das famílias $Ce_2(Rh, Ir)In_{8-x}(Sn, Cd, Ga)_x$ e R_2CoGa_8 . O capítulo 6 está dedicado as conclusões deste trabalho e no Apêndice estão listados os trabalhos publicados e submetidos durante o período da realização deste projeto de doutorado.

Capítulo 2 - Aspectos Teóricos

Neste capítulo descreveremos alguns detalhes teóricos sobre as principais interações que determinam o estado fundamental e o comportamento magnético e/ou supercondutor das amostras estudadas nesta tese. Não iremos discutir com profundidade a origem e detalhamento teóricos de todos os efeitos contidos nas amostras. Tentaremos mostrar de forma simples o que significa cada uma das interações e relacioná-las com o comportamento físico visto nos compostos. Começaremos mostrando alguns aspectos das interações magnéticas em sólidos, depois falaremos dos íons de terras raras e finalmente das principais interações encontradas nos sistemas estudados: Interações magnéticas do tipo RKKY, efeitos de campo cristalino (CEF) e efeito Kondo e finalmente os sistemas de férmions pesados. Por fim será explicado brevemente a difração magnética de raios-x e de nêutrons e como é possível determinar a estrutura magnética de um composto utilizando estas técnicas.

2.1 Interações Magnéticas em Sólidos

Sistemas macroscópicos exibem propriedades magnéticas que são fundamentalmente diferentes de seus constituintes básicos, os átomos e as moléculas. Isto é porque o magnetismo é um fenômeno coletivo, que envolve cooperação mútua e enorme número de partículas. Em geral as propriedades magnéticas nas quais estamos interessados são totalmente relacionadas aos elétrons dos átomos, que tem um momento magnético de spin e orbital. O momento magnético de um átomo livre tem três principais fontes: o spin com o qual os elétrons são dotados; o momento angular orbital; e a mudança de momento orbital induzida pela aplicação de campo magnético. Os dois primeiros efeitos resultam em contribuições paramagnéticas para a magnetização, enquanto o terceiro contribui diamagneticamente³¹.

O momento magnético de um elétron pode ser descrito, no eletromagnetismo clássico, como uma espira de corrente infinitesimal de área $|d\vec{S}|$ que carrega uma corrente I , dando origem a um momento magnético $d\vec{\mu}$ dado por³¹:

$$d\vec{\mu} = I d\vec{S} \quad (2.1)$$

Sendo que o momento magnético tem unidades Am^2 , a direção do vetor é normal a espira e o sentido é determinado pela direção da corrente ao longo da espira infinitesimal.

Usando esta noção de que o momento magnético pode ser calculado pela equação (2.1), podemos estimar o valor do momento magnético de um elétron de carga e e massa m_e orbitando circularmente em um átomo de hidrogênio, para assim calcularmos a "unidade básica" de medida de momento magnético. A corrente I ao redor do átomo é dada por $I = -e / \tau$, sendo o período orbital $\tau = 2\pi r / v$, $v = |\vec{v}|$ a velocidade e r o raio de órbita. A magnitude do momento angular do elétron $m_e v r$ é tomado como sendo $\hbar$ no estado fundamental. Portanto o momento magnético vale:

$$|\vec{\mu}| = \pi r^2 I = \frac{-e\hbar}{2m_e} = \mu_B \quad (2.2)$$

Este é o valor do momento magnético unitário $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$, que é chamado de magnéton de Bohr e é usado como unidade para descrever a magnitude de um momento magnético. Define-se também a quantidade $-e / 2m_e = \gamma_e$ como a razão giromagnética do elétron.

Expandindo a noção de momento magnético para o átomo contendo vários elétrons, o momento magnético deste átomo, μ_J está associado com seu momento angular total $\vec{J}$ pela expressão³²:

$$\vec{\mu}_J = \gamma \vec{J} = -g\mu_B \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad (2.3)$$

Sendo $\vec{J}$ a soma dos momentos angular de spin e momento angular orbital:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.4)$$

As quantidades $\vec{J}$, $\vec{L}$ e $\vec{S}$ são medidas em unidades de $\hbar$ e vem da representação dos autovalores dos operadores de momento angular: $\vec{S}^2 = S(S+1)\hbar^2$, $\vec{L}^2 = L(L+1)\hbar^2$ e $\vec{J}^2 = J(J+1)\hbar^2$ onde S , L e J são números atômicos quânticos para o spin, momento angular orbital e momento angular total. A constante g na equação (2.3) é chamada de fator de Landé e é dado por:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.5)$$

Quando um campo magnético $\vec{H}$ é aplicado em um sólido contendo momentos magnéticos, a resposta do sistema a esse campo é a indução de uma magnetização $\vec{M}$. De forma geral podemos definir a magnetização como sendo:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.6)$$

Onde χ é a susceptibilidade magnética e representa a resposta do sistema ao campo magnético aplicado. A partir do comportamento da susceptibilidade sabemos como um sistema reage a um campo magnético aplicado. Em geral χ é função de $\vec{H}$ e da temperatura. Se $\chi > 0$ o sistema é chamado de paramagnético, se $\chi < 0$ o sistema é diamagnético.

2.1.1. Diamagnetismo e Paramagnetismo

O diamagnetismo é associado com a tendência das cargas elétricas das camadas atômicas de blindarem parcialmente o interior do material do campo magnético aplicado, pois o campo magnético das correntes induzidas (que está associado com a Lei de Lenz) tem direção oposta ao campo magnético aplicado. Todos os materiais possuem uma componente diamagnética, porém essa componente é sempre pequena, sua contribuição para a susceptibilidade é da ordem de 10^{-5} emu/cm³.

Em um sistema paramagnético, as interações entre os momentos magnéticos são fracas, desta maneira os momentos permanecem independentes, apontando em direções aleatórias na ausência de um campo magnético. Quando um campo magnético é aplicado,

existe a tendência ao alinhamento dos momentos magnéticos, dando origem a uma magnetização positiva, entretanto, aumentos de temperatura tendem a desordenar novamente o sistema. Para um átomo com momento angular total $\vec{J}$, em um campo magnético, que tem $2J+1$ níveis de energia igualmente separados, pode-se escrever a dependência da magnetização proporcional ao campo magnético e inversamente proporcional à temperatura usando a função de Brillouin B_J , para $J =$ inteiro ou semi inteiro:

$$M = n g_j \mu_B J B_J(y) \quad (2.7)$$

Sendo $y = g \mu_B J H / k_B T$ e a função de Brillouin dada por:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J} \quad (2.8)$$

A situação experimental normal corresponde a valores de y pequenos, exceto para altos campos magnéticos e baixas temperaturas. Desta maneira, quando y é pequeno, $B_J(y)$ pode ser expandido em série de Taylor, e desprezando-se ordens superiores a y^3 , a dependência da susceptibilidade paramagnética χ_P é derivada como valendo:

$$\chi_P = \frac{M}{H} = \frac{N \mu_B \mu_{eff}^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.9)$$

$$\mu_{eff} = g \sqrt{J(J+1)}$$

A equação acima é conhecida como “Lei de Curie”, sendo C chamada de constante de Curie e μ_{eff} o número efetivo de magnétons de Bohr³¹. Esta equação descreve o comportamento de um sistema que contém momentos magnéticos, como átomos ou íons com elétrons desemparelhados, em função da temperatura. Se medirmos, portanto, o valor da susceptibilidade em função da temperatura e traçarmos o gráfico $1/\chi$ vs T temos uma reta com a inclinação angular $1/C$ passando pela origem. Se o valor de J (momento angular total) do átomo ou íon magnético é conhecido, podemos calcular o momento magnético efetivo μ_{eff} , usando a relação:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N\mu_B^2}} C = \sqrt{8C} \quad (2.10)$$

2.1.2. Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Considere um sistema paramagnético que possui uma interação de troca que tende a alinhar os momentos magnéticos paralelos uns aos outros. Quando essa interação magnética é suficiente para vencer a agitação térmica dos spins, o sistema apresenta um estado ordenado com os spins alinhados paralelamente entre si e esse material se torna ferromagnético.

De uma forma simplificada, a interação de troca que tende a alinhar os momentos magnéticos é equivalente a um campo magnético interno $\vec{H}_E$ que é proporcional à magnetização. Usualmente usa-se a Teoria de campo médio (TCM) para explicar a dependência com a temperatura da susceptibilidade em um material na presença de interações magnéticas. Essa aproximação propõe que os spins dentro do material estão interagindo através de um campo médio e que a força desta interação é proporcional à magnetização. Então na aproximação de campo médio, como cada átomo está sentindo a ação do mesmo campo interno pode-se escrever que:

$$\vec{H}_E = \lambda \vec{M} \quad (2.11)$$

Sendo λ uma constante independente da temperatura. De acordo com a equação 2.11, usa-se a aproximação de que cada spin sofrerá a ação da magnetização média de todos os outros spins. Para um sistema ferromagnético chama-se de temperatura de Curie T_C , a temperatura acima da qual a magnetização espontânea do sistema desaparece. Ela separa a fase paramagnética desordenada em $T > T_C$ da fase ferromagnética ordenada $T < T_C$.

Considerando o sistema na fase paramagnética, quando um campo externo $\vec{H}$ for aplicado, este produzirá uma magnetização finita, que produzirá o campo de troca $\vec{H}_E$, então a susceptibilidade paramagnética pode ser escrita como:

$$\chi_P = \frac{\vec{M}}{\vec{H} + \vec{H}_E} \quad (2.12)$$

Substituindo a equação (2.11) em (2.12) e lembrando que $\chi_p = C/T$ obtemos:

$$MT = C(H + \lambda M) \quad (2.13)$$

Então a susceptibilidade pode ser escrita como:

$$\chi = \frac{M}{H} = M \frac{C}{MT - C\lambda M} = \frac{C}{T - \lambda C} \quad (2.14)$$

A equação acima pode ser reescrita como:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, T_C = \lambda C \quad (2.15)$$

A equação acima é conhecida como “Lei de Curie-Weiss” e usando-se a definição (2.10) da constante de Curie C , pode-se determinar o valor da constante de campo médio λ por:

$$\lambda = \frac{3k_B T_C}{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2} \quad (2.16)$$

Os mesmos argumentos valem para explicar o comportamento de um material antiferromagnético, onde estado ordenado apresenta ordenamento anti-paralelo dos *spins*. Usando-se dos campos internos H_E^+ e H_E^- para cada uma das sub-redes magnéticas com os momentos alinhados paralelos e antiparalelos. Para um material antiferromagnético chama-se de temperatura de Néel T_N , a temperatura acima da qual o sistema encontra-se na fase paramagnética. Ela separa a fase paramagnética desordenada para $T > T_N$, da fase antiferromagnética ordenada para $T < T_N$.

Usando a mesma teoria de campo médio, chega-se na expressão para a Lei de Curie-Weiss generalizada, descrita por:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.17)$$

A equação acima descreve, portanto, a resposta de um sistema de spins que interage na fase paramagnética na presença de um campo aplicado externo. Na definição 2.17 θ_{CW} é chamada de temperatura de Curie-Weiss: se $\theta_{CW} = 0$, a equação é simplificada para a Lei

de Curie e descreve um material paramagnético; se $\theta_{CW} > 0$ o material apresenta interações tipo ferromagnética; se $\theta_{CW} < 0$ o material é antiferromagnético.

A teoria de campo médio passa a não valer para temperaturas próximas às temperaturas de transição. Normalmente na vizinhança na transição ou no estado ordenado modelos mais complexas são necessários para descrever o comportamento magnético do sistema.

Por exemplo, quando aplicamos um campo magnético em um sistema antiferromagnético em temperaturas abaixo de temperatura de Néel T_N , a direção de aplicação do campo é essencial para determinar o comportamento da susceptibilidade³². Nesse caso não existe mais vantagem energética para que os momentos se alinhem na direção do campo magnético, porque qualquer energia economizada em uma das sub-redes será cancelada na outra se a magnetização das duas sub-redes for igual. Considere primeiramente o caso de $T = 0$, onde a agitação térmica pode ser desconsiderada, e a magnetização das duas sub-redes é igual a M . Se um campo magnético é aplicado paralelo à magnetização de uma das redes (portanto antiparalelo à outra), um pequeno termo vai ser adicionado (ou subtraído) do campo local de cada rede. Se as duas redes estiverem já saturadas, este termo não terá efeito e a magnetização total induzida vai ser zero, então $\chi_{//} = 0$ (em $T = 0$). Se agora o campo magnético for aplicado perpendicular as duas redes, isto vai causar uma pequena inclinação da direção do momento, que vai resultar em uma pequena componente do momento na direção do campo aplicado, portanto $\chi_{\perp} \neq 0$ (em $T = 0$). Se a temperatura aumenta (mais ainda para valores de $T < T_N$) a agitação térmica diminui o campo interno em cada sub-rede. Isto afeta a susceptibilidade quando o campo é aplicado paralelo à direção de magnetização de uma das redes, pois vai aumentar a magnetização de uma das redes e diminuir da outra. Já para o campo aplicado perpendicular, a magnetização se mantém a mesma, uma vez que as duas sub-redes serão igualmente afetadas pelo campo magnético. Portanto quando a temperatura é aumentada desde $T = 0$, $\chi_{\perp}$ se mantém constante e $\chi_{//}$ varia de zero até o valor de $\chi_{\perp}$.

Os resultados discutidos acima estão resumidos na figura 2.1, que mostra o comportamento da susceptibilidade para os sistemas paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético.

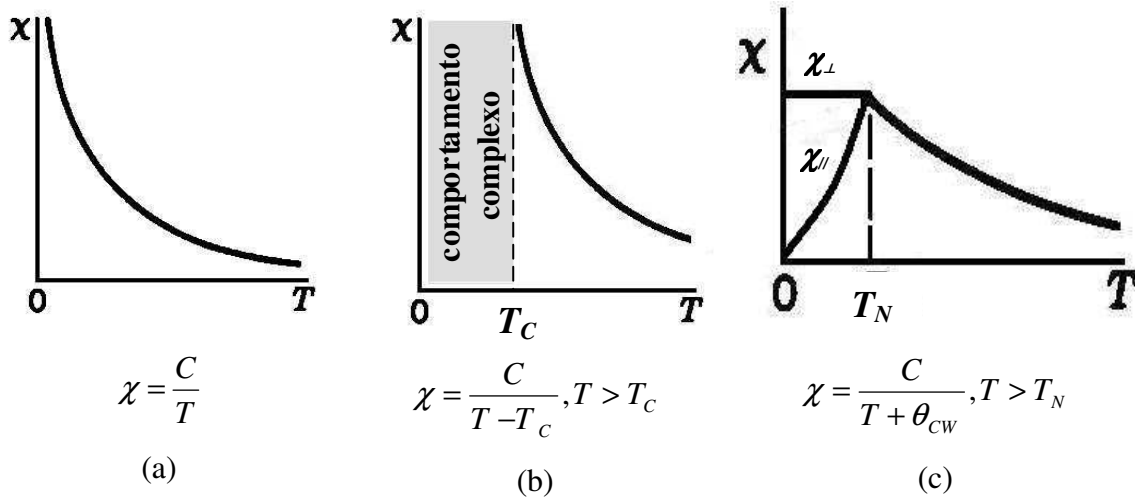


Figura 2.1: Representação esquemática da susceptibilidade para um material a) paramagnético, b) ferromagnético e c) antiferromagnético. Adaptado das referências 31 e 32.

2.2 Íons de Terras Raras

Nesta seção descreveremos de forma sucinta as principais características dos íons de terras-raras, uma vez que eles estão presentes em todos os compostos estudados nesta tese.

Os íons de terras raras, ou lantanídeos como também são chamados, têm propriedades químicas muito semelhantes, pois apresentam as camadas externas $5s^2 5p^6$ iguais para todos os elementos, neutras como o xenônio. Entretanto, as propriedades magnéticas são muito diferentes e complexas ligadas ao fato de terem a camada $4f$ semi-preenchidas. A série começa pelo Lantânio (La) que não tem nenhum elétron na camada $4f$, passando para o Cério (Ce) com 1 elétron $4f$ e assim a camada $4f$ vai sendo preenchida até chegar no Yterbio (Yb) com $4f^{13}$ e fica completa para o Lutécio (Lu) $4f^{14}$. Os íons trivalentes das terras-raras têm seu raio variando desde 1.11 Å para o Cério, até 0.94 Å para o Yterbio, esse fenômeno é chamado de contração das terras-raras. E suas propriedades magnéticas variam de acordo com o número de elétrons na camada $4f$.

A camada $4f$ é uma camada interna dos átomos, que fica blindada pelas camadas externas s e p . A figura 2.2³³ mostra a densidade de carga radial em função do raio para as camadas $4f$, $5p$, $5d$ e $6s$ do átomo trivalente de Ce, onde pode-se notar que a camada $4f$

é a mais interna. O fato da camada $4f$ estar blindada pelas camadas externas faz com que em um sólido cristalino, os elétrons $4f$ não sofram tão fortemente os efeitos do campo cristalino dos átomos vizinhos.

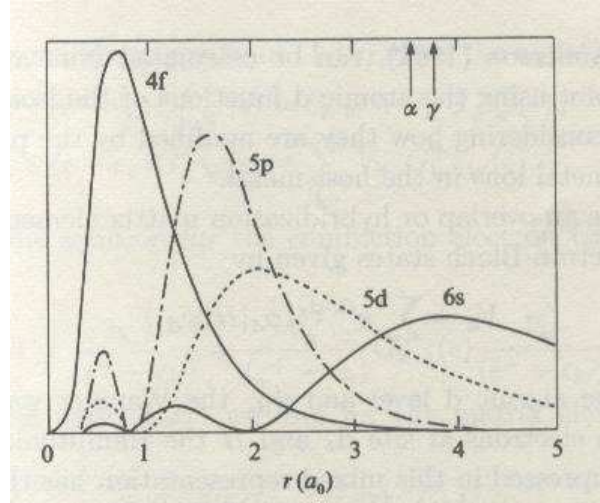


Figura 2.2: Densidade de carga radial para o Ce (Ref. 33) na configuração $4f^1 5d^1 6s^2$.

Para as terras-raras, considera-se que a interação mais importante para determinar o estado fundamental dos íons $3+$ é o acoplamento spin-órbita. Sendo a interação spin-órbita suficientemente grande, o momento angular total é dado pelo acoplamento entre o momento angular orbital $\vec{L}$ e o momento angular de spin $\vec{S}$, descrito pelo número quântico $\vec{J}$, lembrando que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (equação 2.4). Experimentalmente mostrou-se que esta interação é suficientemente grande para as terras-raras³¹ e portanto o estado fundamental é determinado pelas regras de Hund, descritas abaixo.

Regras de Hund³²:

- 1) Para um determinado número de elétrons, maximizar o valor do spin total S . Esta é a configuração de menor energia, porque a energia Coulombiana será minimizada, uma vez que o princípio de exclusão de Pauli impede elétrons com spins paralelos de estarem no mesmo lugar. Isto reduz a repulsão entre os elétrons.
- 2) Maximizar o valor de L . A energia também é minimizada neste caso, pois podemos imaginar que elétrons em órbita rodando na mesma direção podem

evitar uns aos outros mais efetivamente e portanto reduzir a repulsão Coulombiana.

- 3) O valor de J é determinado da seguinte maneira: $J = |L - S|$, quando a camada $4f$ está menos da metade preenchida; e $J = |L + S|$ quando a camada $4f$ está mais da metade preenchida.

Encontrando-se os valores de S , L , e J , o estado fundamental pode ser representado usando o símbolo: $^{2S+1}L_J$ sendo que L é escrito não como um número, mas como uma letra seguindo a tabela abaixo:

Tabela 2.1: Equivalência dos valores de L usados para representar o estado fundamental pelas

Regras de Hund.							
L	0	1	2	3	4	5	6
	S	P	D	F	G	H	I

A tabela 2.2 mostra para o íon de Ce^{3+} os valores de S , L e J , a representação do estado fundamental e os valores calculados do μ_{eff} usando a equação (2.09) comparados com os valores experimentais obtidos na literatura³².

Tabela 2.2: Estados fundamentais magnéticos para o íon de terras raras Ce^{3+} usando as regras de Hund. Estão representados os valores de S , L e J , a representação do estado fundamental e os valores do μ_{eff} calculados e experimentais³².

Ion	camada	S	L	J	termo	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\mu_{eff}(\mu_B)\text{Exp}$
Ce^{3+}	$4f^1$	1/2	3	5/2	$^2F_{5/2}$	2.54	2.51

2.3 Interação Magnética RKKY

Como vimos anteriormente, as terras raras possuem elétrons $4f$ bem localizados, blindados pelas camadas s e p do material. Desta maneira, a interação direta entre os momentos magnéticos é pequena. Porém observa-se que vários metais contendo terras raras possuem ordenamento magnético e isto ocorre devido à interação RKKY.

A interação RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yoshida) é um mecanismo de interação indireta que é mediada pelos elétrons de condução^{31,32}. A presença de momentos magnéticos localizados em um mar de elétrons de condução polariza o spin

dos elétrons de condução. Estes elétrons de condução polarizados se acoplam aos momentos magnéticos vizinhos. Isto resulta no acoplamento de dois momentos que não estão interagindo diretamente. A interação RKKY é de longo alcance e tem dependência oscilatória com a distância, logo a interação entre os dois momentos magnéticos pode ser antiferromagnética ou ferromagnética dependendo da separação entre eles. Além da distância r , esta interação depende da constante de troca J_{RKKY} que é função da densidade de elétrons de condução e da superfície de Fermi. Na interação RKKY o acoplamento dos momentos magnéticos é representado pelo parâmetro de troca J_{RKKY} :

$$J_{RKKY} = -\frac{9\pi}{8} n_c^2 \frac{J_{fs}^2}{\mathcal{E}_F r^3} \left[2k_F \cos(2k_F r) - \frac{\sin(2k_F r)}{r} \right] \quad (2.18)$$

Sendo n_c a densidade de elétrons de condução, J_{fs} a interação de troca entre os momentos magnéticos e os elétrons de condução. A figura 2.3 ilustra o comportamento da constante de troca J_{RKKY} em função da distância entre os íons magnéticos.

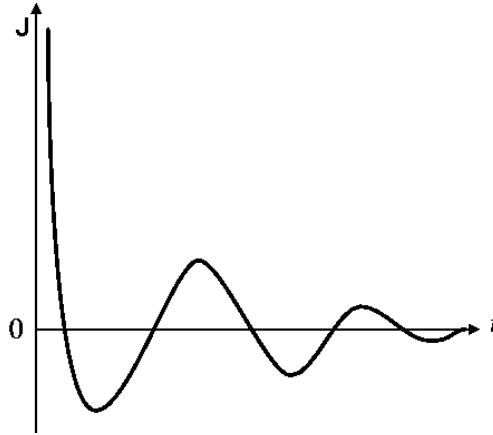


Figura 2.3: Gráfico da constante de troca J_{RKKY} em função da distância entre dois íons magnéticos³⁴.

2.4 Efeitos de Campo Cristalino

Nos compostos formados por íons de terras-raras, já vimos que a interação RKKY é a principal responsável pelo ordenamento magnético dos íons que se comportam como localizados. O fato do acoplamento spin-órbita ser forte define o estado fundamental que é dado pelas regras de Hund.

Um outro efeito importante a ser considerado quando um íon de Terra-rara está em um entorno cristalográfico em um material é o efeito do campo elétrico cristalino (CEF). Na presença do campo cristalino a degenerescência $2J+1$ do estado fundamental é quebrada de acordo com a simetria na qual o íon magnético se encontra. O CEF é responsável, por exemplo, pelas anisotropias magnéticas que determinam a orientação dos momentos magnéticos ordenados no sítio do íon de terra-rara³².

O campo cristalino é um campo elétrico que atua na posição do íon magnético modificando sua densidade de carga. Sua magnitude e natureza dependem da simetria local do íon. Para uma modelagem teórica de CEF duas hipóteses são importantes: a primeira considera que os íons de terras-raras estão bem localizados no interior da camada 4f; e a segunda é que o efeito é puramente eletrostático, considerando as cargas dos átomos vizinhos cargas pontuais e negativas, a ação do campo cristalino é obtida através do cálculo do potencial eletrostático dos íons vizinhos que depende a simetria do sítio da terra-rara.

Para representar um íon magnético em um campo cristalino tetragonal que é o caso dos compostos tratados nesse trabalho, usamos a seguinte Hamiltoniana³⁵:

$$H_{CEF}^{tetrag} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + \dots \quad (2.19)$$

Sendo B_m^l os parâmetros de CEF que determinam a escala de separação dos níveis de energia e os O_m^l os operadores de Stevens³⁵ que são escritos em função dos operadores de momento angular. Na Hamiltoniana acima, os termos de sexta ordem foram desprezados.

Mais sofisticados, e igualmente importantes, são os efeitos CEF na temperatura de ordem e na anisotropia do estado ordenado de compostos intermetálicos de terra-rara. Foi realizado recentemente um trabalho de colaboração do nosso grupo com o grupo Térico

do Prof. Eduardo Miranda do IFGW, no desenvolvimento de um modelo teórico simples de campo médio que inclui interação tipo-RKKY isotrópicas (K) entre primeiros vizinhos e um campo cristalino tetragonal³⁶. Neste trabalho mostrou-se que para valores realísticos de K e dos parâmetros de CEF pode-se descrever de forma qualitativa tanto a direção dos momentos magnéticos ordenados, quanto a evolução da temperatura de ordenamento para a família $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $m=1,2$; $n=0,1$; $R = \text{terra-rara}$). Mostrou-se que a sintonização do CEF através da modificação dos parâmetros de CEF tetragonal B_m^l (eq. 2.19) pode favorecer ou frustrar interações magnéticas e também explica a orientação do momento magnético para diferentes terras-raras. A figura 2.4 mostra os valores do ângulo θ/π do momento magnético com relação ao plano- ab tetragonal, em função da variação do parâmetro de CEF B_2^0 (que é o parâmetro que surge na Hamiltoniana de CEF tetragonal) para dois J diferentes, $J = 5/2$ (Ce^{3+} , por exemplo) e $J = 9/2$ (Nd^{3+} , por exemplo). Quando $B_2^0 = 0$ e $B_4^0 = 5B_2^0$, retoma-se a simetria de CEF cúbica e os momentos se alinham ao longo da direção $[111]$ que vale, $\theta/\pi = 0.2$. Quando o CEF é "ligado" e B_2^0 vai para valores negativos, o momento magnético do íon com $J = 9/2$ (Nd^{3+}) tende a se alinhar ao longo do eixo- c . Porém para momentos magnéticos menores, como $J = 5/2$ (Ce^{3+}), a natureza quântica do spin dá lugar a uma evolução não trivial que alinha os momentos no plano- ab para pequenos valores de B_2^0 . Para valores maiores de B_2^0 recupera-se o comportamento anterior e os momentos voltam a se alinhar ao longo do eixo- c ³⁶.

Este cálculo mostra que somente efeitos de CEF podem ser responsáveis pela direção dos momentos magnéticos nos compostos desta família. Outro resultado interessante encontrado neste trabalho foi a evolução da temperatura de ordenamento para diferentes parâmetros de campo cristalino. A figura 2.5 mostra a T_N dos compostos tetragonais normalizada pela $T_{N,\text{isot}}$ do parente cúbico em função das flutuações magnéticas no eixo- c $\langle J_z^2 \rangle / J(J+1)$ para diferentes terras-raras, $J = 5/2$, $9/2$ e 6 . Escolheu-se as flutuações ao longo do eixo- c , pois este é o eixo de fácil magnetização dos compostos da família $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$.

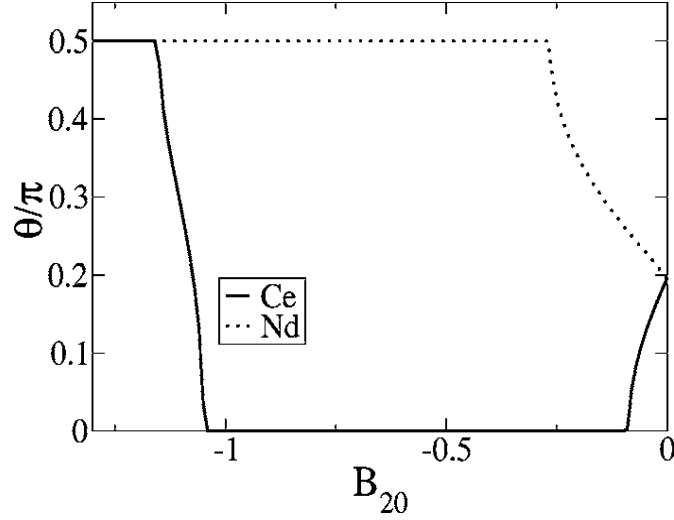


Figura 2.4: Ângulo θ/π do spin localizado com relação ao plano- ab em função da variação dos parâmetros de CEF tetragonal B_2^0 para $J = 5/2$ (Ce^{3+} , linha contínua) e $J = 9/2$ (Nd^{3+} , linha tracejada). Figura retirada da Ref.36.

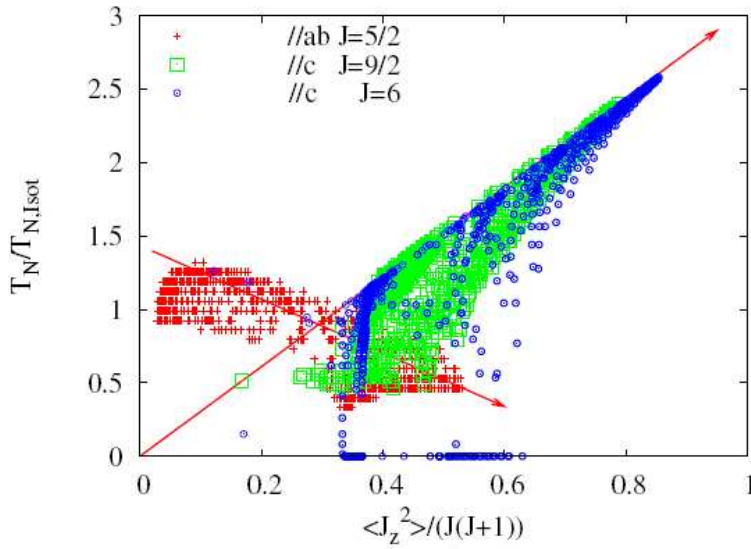


Figura 2.5: Temperatura de Néel (normalizada pela T_N do parente cúbico) em função das flutuações magnéticas ao longo do eixo- c para $J = 5/2$, $9/2$ e 6 . Figura extraída da Ref.36.

Na Fig. 2.5 para $J = 5/2$ os dados mostram parâmetros de CEF em que o momento magnético está no plano- ab , enquanto para os outros spins a magnetização é paralela ao eixo- c . Estes resultados mostram qualitativamente que variando-se os parâmetros de CEF a T_N de $J = 5/2$ tende a diminuir enquanto que a T_N de $J = 9/2$ e 6 tende a aumentar. Ou seja, se um composto tem uma tendência de ordenar em um eixo e o CEF é modificado de modo a aumentar a sua susceptibilidade em outra direção, mas sem realmente mudar a

direção de ordem, é como se o sistema experimentasse um tipo de frustração magnética que age na diminuição da T_N . No caso oposto, se um sistema tende a ordenar em uma dada direção e os parâmetros de CEF são modificados de modo a favorecer esta direção, então a temperatura de ordenamento tende a aumentar.

Conclui-se, portanto, que variações nos parâmetros de campo cristalino podem modificar tanto a temperatura de ordem magnética quanto a direção do momento magnético em um dado sistema.

2.5 Efeito Kondo

Em metais não magnéticos contendo impurezas magnéticas, os momentos magnéticos dos íons podem ser considerados localizados e não interagentes, pois se os íons magnéticos estiverem bem diluídos na matriz metálica, a interação RKKY pode ser desprezada. A única interação que resta é do íon magnético com os spins dos elétrons de condução do metal³³. Em altas temperaturas os momentos magnéticos se comportam como momentos paramagnéticos, com susceptibilidade do tipo Curie, mas abaixo da temperatura característica chamada de temperatura Kondo T_K , a interação entre os momentos magnéticos e os spins dos elétrons de condução começa a ocorrer³³. O que acontece é que os elétrons de condução começam a formar uma nuvem de spins polarizados na direção oposta em volta da impureza magnética. Essa nuvem passa então a blindar o spin do íon magnético de forma contínua abaixo de T_K , até que ele se torne sem spin. Este processo de blindagem do íon magnético pelos spins dos elétrons de condução abaixo de uma temperatura característica é conhecido como efeito Kondo (EK). A principal consequência deste processo de blindagem é que como a impureza magnética interage fortemente com os elétrons de condução do metal, a seção de choque de espalhamento dos elétrons aumenta muito, pois o íon passa a ser um forte centro espalhador dos elétrons. Isto faz com que a resistividade em função da temperatura comece a aumentar abaixo de T_K . A primeira observação experimental de um mínimo na resistividade elétrica em função da temperatura foi publicado em 1934 por Hass *et al*³⁷ mostrando medidas de resistividade do Au. O gráfico da figura 2.6 mostra a resistividade do Au em função da temperatura no experimento de Hass *et al*³⁷.

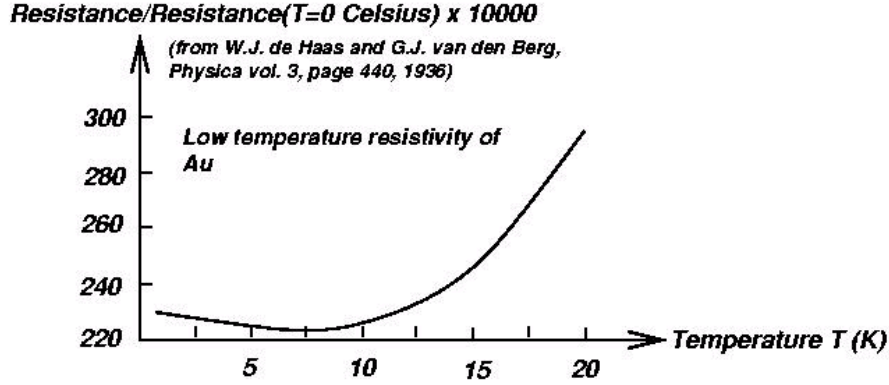


Figura 2.6: Gráfico da resistividade do Au em função da temperatura no experimento de Hass *et al* (1934)³⁷ mostrando um mínimo na curva de resistividade.

O ouro é um metal não magnético e no caso do experimento acima, logo percebeu-se que o Au estava contaminado com Fe. Estes experimentos foram repetidos então para diferentes concentrações de Fe e diferentes contaminantes como Co, Ni e Mn (metais 3d). O que se observou foi que o mesmo efeito era encontrado para outras impurezas magnéticas, mas que a temperatura do mínimo T_K , mudava de acordo com a concentração de íons magnéticos na rede metálica.

A resistividade da maioria dos materiais metálicos decresce quando a amostra é resfriada. Isto ocorre porque o número de fônons decresce com a diminuição da temperatura e a resistividade é muito dependente da quantidade de fônons na rede. Desta maneira a resistividade é dominada em altas temperaturas por um termo proporcional a T e em baixas por um termo proporcional a T^5 .

O problema do mínimo da resistividade observado para impurezas magnéticas ficou sem resposta até a década de 60 quando J. Kondo calculou o termo de espalhamento devido à impureza até a 3ª ordem na teoria de perturbação usando o Modelo s-d de Anderson³⁸, onde a Hamiltoniana s-d é dada por:

$$H_{sd} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} - J_{fs} (\vec{S} \cdot \vec{\sigma}) \quad (2.20)$$

Sendo J_{fs} a interação de troca entre os momentos magnéticos da impureza e os elétrons de condução. Resolvendo o problema a partir do modelo s-d de Anderson, Kondo³⁹

encontrou que a resistividade devido ao espalhamento dos elétrons de condução pela impureza é dada por:

$$\rho_K(T) = c_{imp} \rho_m (1 - 4J_{fs} n(\mathcal{E}_F) \ln(k_B T / D)) \quad (2.21)$$

Sendo $n(\mathcal{E}_F)$ a densidade de estados no nível de Fermi, D a largura da banda de condução, c_{imp} a concentração da impureza e $\rho_m = 3\pi n J_{fs}^2 S(S+1) / (2e^2 \hbar \mathcal{E}_F)$.

Este termo extra, proporcional a $\ln(T)$ cresce conforme a temperatura decresce para um acoplamento antiferromagnético do momento local com os elétrons de condução. Desta maneira a resistividade total da amostra, em baixa temperatura será dada então por:

$$\rho(T) = aT^5 + c_{imp} \rho_0 - c_{imp} \rho_1 \ln(k_B T / D) \quad (2.22)$$

Na equação (2.22) o primeiro termo é a contribuição fonônica, o segundo é a contribuição independente da temperatura da impureza e o terceiro termo é a contribuição de terceira ordem para o espalhamento eletrônico pela impureza. Esta equação tem um mínimo em T dado por:

$$T_{\min} = \left(\frac{\rho_1}{5a} \right)^{1/5} c_{imp}^{1/5} \quad (2.23)$$

Sendo que a temperatura característica de Kondo, T_K pode, a partir da equação 2.22 ser escrita como:

$$T_K \approx D e^{-1/2 J_{fs} n(\mathcal{E}_F)} \quad (2.24)$$

A figura 2.7 mostra um diagrama esquemático dos acoplamentos entre os elétrons de condução e o momento magnético em altas e baixas temperaturas.

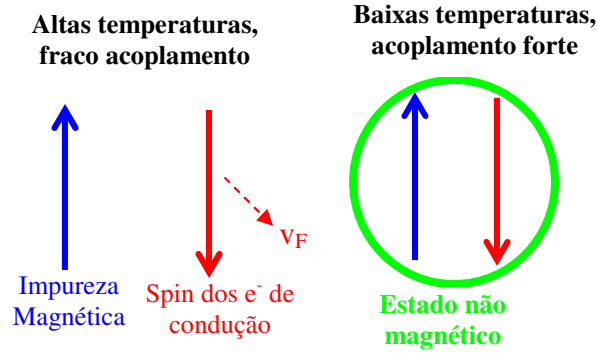


Figura 2.7: Esquema ilustrando o acoplamento entre as impurezas magnéticas e os elétrons de condução em altas e baixas temperaturas.

2.6 Sistema de Férmions Pesados

Os férmions pesados são sistemas envolvendo terras raras ou actínídeos como Ce, Yb e U, com nível- f instáveis, ou seja, que podem apresentar caráter itinerante e/ou localizado. Apesar de não existir um modelo microscópico completo que descreva seu comportamento microscópico, materiais do tipo férmions pesados são tradicionalmente descritos pelos modelo da rede de Kondo ou pelo modelo de Anderson periódico³.

Estes compostos podem ser imaginados como uma rede na qual as impurezas magnéticas estão distribuídas periodicamente, ou seja, cada célula unitária contém um átomo magnético. Nesse caso o processo de blindagem do momento magnético (o efeito Kondo) ocorre em cada sítio, essa é a chamada rede de Kondo. Para o caso da rede, também ocorrerá uma temperatura T_K , na qual a resistividade passará por um mínimo, a partir do qual os elétrons começam a blindar o íon magnético e este íon blindado passa a se tornar um centro espalhador. Porém, conforme a temperatura decresce, o processo de espalhamento dos elétrons de condução pelo íon magnético torna-se progressivamente coerente, até uma temperatura de coerência, T_{coh} muito menor que T_K , onde o espalhamento torna-se totalmente coerente e ocorre uma queda no valor da resistividade elétrica. A figura 2.8 apresenta alguns exemplos encontrados na literatura³³ que mostram o comportamento do tipo férmion pesado para a resistividade elétrica em função da temperatura.

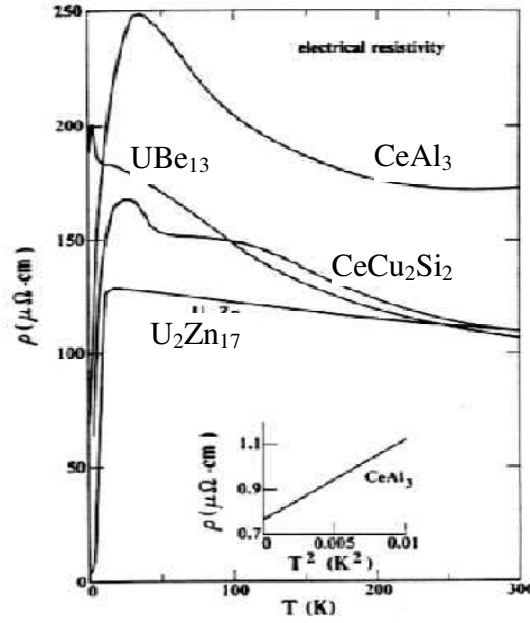


Figura 2.8: Resistividade elétrica em função da temperatura para alguns materiais da classe dos férmions pesados. Figura tirada da Ref. 33.

A temperatura de coerência pode ser imaginada como uma temperatura de *crossover*, na qual ocorre uma mudança de comportamento do sistema. Nas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, essa coerência é observada geralmente pela presença de um máximo na curva de $\rho(T)$ vs T , chamado de T_{MAX} .

Em altas temperaturas os férmions pesados se comportam como outros materiais a base de terras-raras, com elétrons $4f$ se comportando como localizados e com uma susceptibilidade do tipo Curie e com momento efetivo dado pelas regras de Hund. Já em baixas temperaturas, os férmions pesados são caracterizados por um estado fundamental que é o resultado da competição entre ordenamento magnético RKKY e efeito Kondo como discutido no capítulo 1. Nos sistemas em que o ordenamento magnético é totalmente suprimido pelo efeito Kondo, existe uma temperatura abaixo da qual, o sistema passa a ter um comportamento tipo líquido de Fermi, definida por:

$$\begin{aligned} C_V &= \gamma T \\ \chi &= \chi_0 = cte \\ \rho &= \rho_0 + AT^2 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Porém para os férmions pesados, os parâmetros γ , χ_0 e ρ_0 são fortemente renormalizados pelas interações eletrônicas. Por exemplo, apresentam γ até 1000 vezes maior que o γ de um metal normal como o Cu.

Para explicar o comportamento das curvas de resistividade para os férmions pesados, Kondo³⁹ usou o modelo de interação para a rede cristalina dada pela Hamiltoniana abaixo:

$$H_{sd} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} - J \sum_i (\vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}) \quad (2.26)$$

Usando aproximação de campo médio para resolver a Hamiltoniana da equação 2.26, observam-se duas escalas de energia que podem ser representadas pelas temperaturas:

$$\begin{aligned} T_K^1 &= D \exp\left(-\frac{1}{n(\mathcal{E}_F)J}\right) F_K(n_c) \\ T_{coh} &= D \exp\left(-\frac{1}{n(\mathcal{E}_F)J}\right) F_{coh}(n_c) \end{aligned} \quad (2.27)$$

Sendo que F_K e F_{coh} são funções do preenchimento e forma da banda de condução. Pode-se notar das equações 2.27 que tanto T_K da rede quanto T_{coh} são funções que dependem da densidade de estados no nível de Fermi.

É interessante notar que os efeitos de campo cristalino tetragonal também podem afetar a ocorrência do efeito Kondo, por exemplo, em sistemas de Ce ($J = 5/2$). Um dos efeitos, por exemplo, é que a separação entre níveis do multiplete varia a temperatura de Kondo efetiva da rede T_K^{eff} , que passa então a ter um valor que depende da separação entre os níveis dada por: $T_K^{eff} = T_K^{J=5/2} / \Delta_{CEF}^2$. Portanto, a temperatura das anomalias associadas a T_K^{eff} na resistividade elétrica, calor específico e/ou susceptibilidade podem variar em função dos parâmetros de CEF. Por outro lado, na presença do efeito Kondo, os níveis de energia do nível de CEF sofrem um alargamento, como foi visto experimentalmente no esquema de níveis dos compostos CeMIn₅, determinado por espalhamento inelástico de nêutrons⁷⁶.

2.7 Utilização das técnicas de difração de raios-x e nêutrons para determinação da estrutura magnética.

Nesta seção mostraremos os conceitos básicos que nos permitiram determinar a estrutura magnética de alguns compostos estudados neste trabalho através das técnicas de difração magnética de raios-x (DMRX) e de difração magnética de nêutrons (DMN).

Estruturas magnéticas podem ser descritas pela repetição periódica de uma célula unitária magnética, assim como a estrutura cristalina do material é também descrita pela repetição periódica de uma célula unitária que nós chamamos de “célula unitária química”. Portanto, tanto a célula unitária química quanto a magnética são propriedades periódicas do cristal, mas não necessariamente elas têm a mesma periodicidade.

Para descrever a periodicidade da célula unitária magnética usa-se o conceito de “vetor de propagação”, que chamaremos aqui de $\vec{\epsilon}$. O vetor de propagação conecta as duas periodicidades, pois descreve a relação entre a orientação relativa do momento magnético dos átomos magnéticos nas unidades da célula unitária química.

Neste trabalho mostraremos resultados da determinação das estruturas magnéticas dos compostos na fase ordenada antiferromagnética. Além da determinação do vetor de propagação a determinação completa da estrutura magnética requer o conhecimento da direção do momento magnético em relação aos eixos cristalográficos. A seguir serão introduzidos os conceitos básicos dos cálculos utilizados nesta determinação a partir de medidas experimentais.

2.7.1 Difração magnética ressonante de raios-x com ângulo azimutal fixo

Nesta seção apresentaremos a teoria utilizada para desenvolver as equações do modelo do espalhamento magnético ressonante de raios-x.

A difração de raios-x resulta da superposição coerente da onda espalhada pelos elétrons através do espalhamento Thomson. Este resulta da interação do campo elétrico da onda eletromagnética com a carga eletrônica. Porém se o fenômeno da interação dos raios-x com um elétron for observado mais atentamente, veremos que o spin eletrônico também tem uma participação importante no espalhamento, pois o momento magnético

associado ao spin interage com o campo magnético da radiação incidente⁴⁰. A figura 2.9 mostra os quatro mecanismos básicos de interação entre a onda eletromagnética e um elétron livre em uma descrição semi-clássica. Em cada caso, a carga do elétron, ou seu momento magnético μ são movimentados pelo campo eletromagnético incidente. O tipo da força ou torque está especificado a direita, enquanto que a radiação espalhada, que pode ser elétrica ou magnética, dipolar ou quadrupolar, também está especificada em cada caso. No primeiro caso, Fig. 2.9a temos o espalhamento Thompson, onde a carga do elétron é acelerada pela força $\vec{F} = -e\vec{E} = m\vec{a}$. No segundo caso, Fig. 2.9b, o elétron é acelerado pela força de Coulomb, porém ao considerarmos que este possui um spin, este também emite radiação provocando uma onda quadrupolar magnética. No terceiro cenário, Fig. 2.9c, o gradiente do campo magnético é percebido pelo spin, o qual é acelerado ao longo da direção de incidência da radiação, provocando emissão de radiação dipolar elétrica. O último caso, Fig. 2.9d mostra a ação do torque da força magnética no momento magnético que faz com que este último alinhe sua direção com o campo magnético e provoca também emissão de radiação.

A interação da onda eletromagnética com o spin eletrônico resulta em radiação espalhada com amplitude da ordem de 10^5 vezes menor que as amplitudes de espalhamento da onda incidente com a carga do elétron. Por este motivo, a técnica de difração magnética tornou-se mais facilmente realizável com o avanço de fontes de radiação síncrotron, nas quais a intensidade disponível é muitas ordens de grandeza maior do que nos tubos de raios-x convencionais.

As fontes de radiação síncrotron emitem radiação linearmente polarizada no plano de órbita dos elétrons⁴¹. Por isso é interessante obter as equações da seção de choque do espalhamento magnético ressonante em termos dos estados de polarização. Por convenção vamos chamar respectivamente de σ e π as componentes de polarização perpendicular e paralela ao plano de espalhamento⁴².

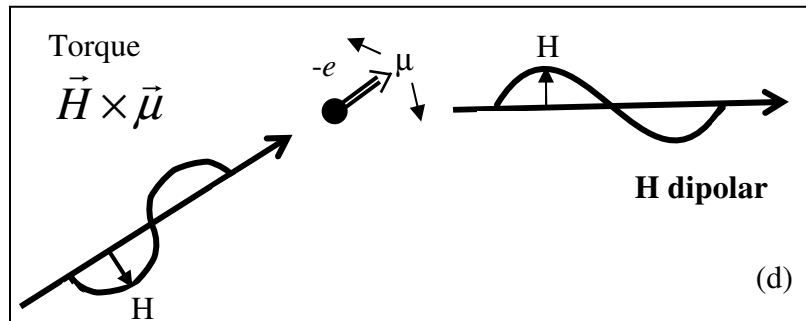
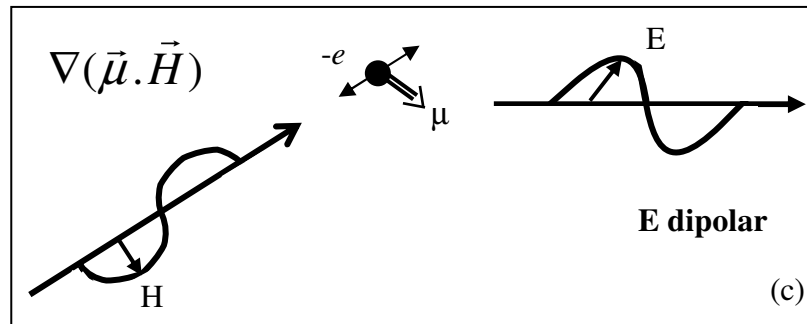
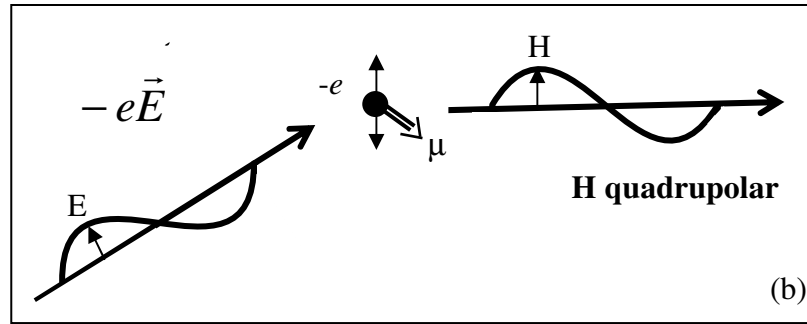
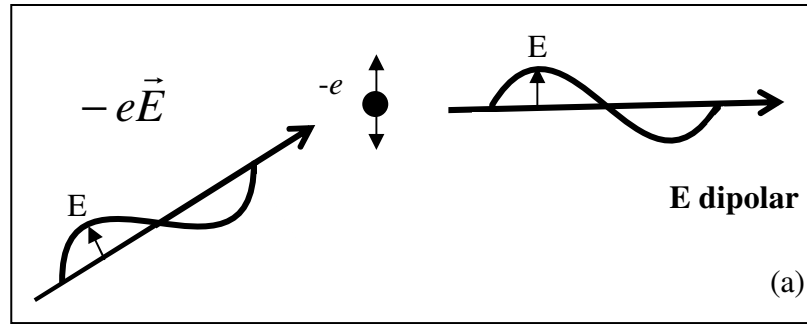


Figura 2.9: Representação semi-clássica dos quatro mecanismos principais da interação entre a onda eletromagnética e um elétron livre, seus significados estão discutidos no texto⁴⁰.

A amplitude de espalhamento total para o espalhamento coerente e elástico por um íon magnético é dada por ^{42,43}:

$$f = f_0 + f' + if'' + f_{spin} \quad (2.28)$$

Sendo $f_0 \propto Zr_0$, ou seja, proporcional ao espalhamento Thomson pela carga do elétron. O termo f_{spin} é a amplitude do espalhamento magnético não ressonante e sobra nos termos f' e f'' a parte ressonante do espalhamento por um íon magnético. Neste caso tanto transições magnéticas e elétricas multipolares contribuem para o espalhamento, mas são as transições elétricas dipolar e quadrupolar que dominam o processo de espalhamento.

Para a ressonância dipolar ou quadrupolar elétrica em um íon magnético, a contribuição ressonante à amplitude de espalhamento é dada por:

$$f_{EL}^e(w) = (4\pi/|k|)f_D \sum_{M=-L}^L [\hat{\epsilon}'^* \cdot Y_{LM}^e(\hat{k}') Y_{LM}^{e*}(\hat{k}) \cdot \hat{\epsilon}] F_{LM}^e \quad (2.29)$$

Sendo $\hat{\epsilon}$ e $\hat{\epsilon}'$ respectivamente os vetores de polarização incidente e espalhado, $Y_{LM}^e(\hat{k})$ são os harmônicos esféricos vetoriais e a intensidade do espalhamento é determinada pelo fator F_{LM}^e que é determinado por propriedades atômicas. Como a ressonância dipolar em geral domina o espalhamento, nesta apresentação da teoria vamos tratar apenas do caso da transição de dipolo elétrico ressonante.

Um exemplo comum da transição dipolar elétrica é a transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{1/2}$ que ocorre na borda de absorção L_3 das terras raras. Nesta transição os termos dos harmônicos esféricos da equação 2.29 podem ser escritos,

- para $L = 1$ e $M = \pm 1$: (2.30)

$$\hat{\epsilon}' \cdot Y_{1\pm 1}(\hat{k}') Y_{1\pm 1}^*(\hat{k}) \cdot \hat{\epsilon} = (3/16\pi) [\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon} \mp i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{s}_n - (\hat{\epsilon}' \cdot \hat{s}_n)(\hat{\epsilon} \cdot \hat{s}_n)]$$

- para $L = 1$ e $M = 0$: (2.31)

$$\hat{\epsilon}' \cdot Y_{10}(\hat{k}') Y_{10}^*(\hat{k}) \cdot \hat{\epsilon} = (3/8\pi) (\hat{\epsilon}' \cdot \hat{s}_n)(\hat{\epsilon} \cdot \hat{s}_n)$$

Sendo $\hat{s}_n$ é o vetor unitário na direção do momento magnético do n th íon. Usando as equações (2.29), (2.30) e (2.31) podemos então escrever:

$$f_{E1}^{XRES} = [(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon})F^{(0)} - i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{s}_n F^{(1)} + (\hat{\epsilon}' \cdot \hat{s}_n)(\hat{\epsilon} \cdot \hat{s}_n)F^{(2)}] \quad (2.32)$$

Onde os termos $F^{0,1,2}$ são determinados pelas propriedades atômicas. O primeiro termo da equação (2.32) $\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon}$ contribui para o espalhamento de carga e é possível observar que a polarização não é modificada, ou seja, um fóton que incide com polarização $\hat{\epsilon}_{||}$ ($\hat{\epsilon}_{\perp}$) é espalhado com polarização $\hat{\epsilon}_{||}$ ($\hat{\epsilon}_{\perp}$), chamado de π - π (σ - σ). Neste trabalho nós estamos interessados no segundo termo: $-i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{s}_n F^{(1)}$ da equação 2.32, o qual contribui com amplitude maior para o espalhamento magnético. É interessante notar que este termo permite espalhamento do tipo σ - π , π - σ e π - π , mas não permite espalhamento do tipo σ - σ . A matriz de representação deste termo é dada por:

$$(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{s}_n = \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \\ -\hat{k}' & (\hat{k}' \times \hat{k}) \end{pmatrix} \cdot \hat{s}_n \quad (2.33)$$

Usando o sistema de coordenadas da figura 2.10, que define a geometria de difração, os termos da matriz 2.33 podem ser escritos pelas seguintes relações:

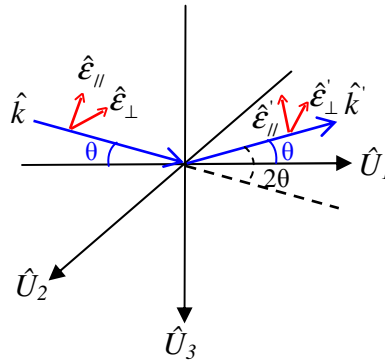


Figura 2.10: Sistema de coordenadas usado para calcular os termos de polarização da equação 2.37.

$$\hat{U}_1 = \frac{\hat{k} + \hat{k}'}{2\cos(\theta)} \quad \hat{U}_2 = \frac{\hat{k} \times \hat{k}'}{\sin(2\theta)} \quad \hat{U}_3 = \frac{\hat{k} - \hat{k}'}{2\sin(\theta)} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned}\hat{\epsilon}_{\perp} &= \hat{\epsilon}_{\sigma} = -\hat{U}_2 & \hat{\epsilon}_{\parallel} &= \hat{\epsilon}_{\pi} = \sin(\theta)\hat{U}_1 - \cos(\theta)\hat{U}_3 \\ \hat{\epsilon}'_{\perp} &= \hat{\epsilon}'_{\sigma} = -\hat{U}_2 & \hat{\epsilon}'_{\parallel} &= \hat{\epsilon}'_{\pi} = -\sin(\theta)\hat{U}_1 - \cos(\theta)\hat{U}_3\end{aligned}\quad (2.35)$$

$$\hat{k} = \cos(\theta)\hat{U}_1 + \sin(\theta)\hat{U}_3 \quad \hat{k}' = \cos(\theta)\hat{U}_1 - \sin(\theta)\hat{U}_3 \quad (2.36)$$

Sendo $\hat{k}$ e $\hat{k}'$ respectivamente os vetores de onda incidente e espalhado. $\hat{U}_1, \hat{U}_2, \hat{U}_3$ os eixos que definem o sistema de coordenadas e θ o ângulo de Bragg. Usando a seguinte notação para os termos $\hat{\epsilon}$ e $\hat{\epsilon}'$ temos:

$$\left. \begin{aligned} \hat{\epsilon}' &= \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}'_{\sigma} \\ \hat{\epsilon}'_{\pi} \end{pmatrix} \\ \hat{\epsilon} &= \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_{\sigma} \\ \hat{\epsilon}_{\pi} \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} (\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) = \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}'_{\sigma} \\ \hat{\epsilon}'_{\pi} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_{\sigma} \\ \hat{\epsilon}_{\pi} \end{pmatrix}$$

Colocando isto na forma de uma matriz 2 x 2 obtemos:

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

Usando as relações 2.34 - 2.36 para calcular o termo $(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon})$ obtem-se:

$$\begin{aligned}(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) &= \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \\ -\hat{k}' & (\hat{k}' \times \hat{k}) \end{pmatrix} \\ -i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{s}_n &= -i \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \\ -\hat{k}' & (\hat{k}' \times \hat{k}) \end{pmatrix} \cdot \hat{s}_n\end{aligned}\quad (2.37)$$

Portanto, voltando à equação 2.32 temos que:

$$\begin{aligned}f_{E1}^{XRES} &\propto \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \cdot \hat{s}_n \\ -\hat{k}' \cdot \hat{s}_n & (\hat{k}' \times \hat{k}) \cdot \hat{s}_n \end{pmatrix} \\ f_{E1}^{XRES} &\propto \begin{pmatrix} 0 & s_1 \cos \theta + s_3 \sin \theta \\ -s_1 \cos \theta + s_3 \sin \theta & -s_2 \sin 2\theta \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (2.38)$$

Sendo que s_1, s_2 e s_3 são as componentes do momento magnético do n -ésimo íon dado em relação ao sistema de coordenadas da célula unitária.

Os termos descritos acima na equação 2.37 e 2.38 são os termos de polarização com os quais trabalhamos quando estamos realizando experimentos em fontes de

radiação síncrotron. A notação que usaremos para cada um dos quatro termos será a seguinte:

$$\text{radiação } \sigma \text{ incidente} \rightarrow \begin{cases} \sigma - \sigma' \rightarrow 0 \\ \sigma - \pi' \rightarrow -(\hat{k}' \cdot \hat{s}_n) \end{cases}$$

$$\text{radiação } \pi \text{ incidente} \rightarrow \begin{cases} \pi - \sigma' \rightarrow (\hat{k} \cdot \hat{s}_n) \\ \pi - \pi' \rightarrow (\hat{k}' \times \hat{k}) \cdot \hat{s}_n \end{cases}$$

A escolha de qual é a radiação incidente só depende da geometria experimental usada, ou seja, da escolha do plano de difração. Isto será melhor explicado no Capítulo 3, seção 3.7, mas uma das maneiras de escolhermos qual a polarização da radiação incidente, depende da geometria do difratômetro, isto é se ele foi configurado para ser usado nos planos de espalhamento vertical ou horizontal.

O objetivo destas análises é determinar a direção do momento magnético dos compostos da família Ce_2MIn_8 dopados com Cd (e Ho_2CoGa_8) na fase antiferromagnética. Para isto o que fazemos é comparar os resultados experimentais com os resultados calculados teoricamente. Para calcular as intensidades teoricamente, propomos o uso da equação^{44,45,46,47,48}:

$$I_{teor}^{RX} = \frac{1}{\mu^* \cdot \sin(2\theta)} (f_{E1}^{XRES})^2 \left| \sum_i e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{R}_i} \right|^2 \quad (2.39)$$

Sendo que cada termo f_{E1}^{XRES} é dado pela equação (2.38), ou seja, possuímos uma equação para cada canal de polarização. Na relação 2.39 θ é o ângulo de Bragg, $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$ é o vetor de onda transferido, $\vec{R}_i$ é a posição do i -ésimo átomo na célula unitária magnética, $1/\sin(2\theta)$ é o fator de Lorentz, $\left| \sum_i e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{R}_i} \right|^2$ é o fator de estrutura geométrico e μ^* é a correção de absorção para o caso da difração assimétrica e é dado pela relação (2.44):

$$\mu^* = \mu \left(1 + \frac{\sin \beta}{\sin \gamma} \right) \quad (2.40)$$

Sendo μ a correção de absorção para o caso simétrico dado por⁴⁹ μ (90° simétrico) = 1/4.0104 μm^{-1} . Os ângulos β e γ são determinados após alinhamento da amostra (ver Capítulo 3 seção 3.7) no difratômetro e são parâmetros conhecidos.

O termo $\left| \sum_i e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{R}_i} \right|^2$ é o fator de estrutura geométrico da célula unitária magnética e foi calculado usando o software Mathematica[®] usando as posições atômicas dos dois átomos de terra-rara dentro da estrutura tetragonal dos 218. Como temos dois íons de terra-rara dentro da célula unitária temos duas opções do valor do fator de estrutura para cada reflexão:

$$\left| \sum_i e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{R}_i} \right|^2 = \begin{cases} \left| e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{R}_1} + e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{R}_2} \right|^2 & \rightarrow \text{Arranjo ++} \\ \left| e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{R}_1} - e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{R}_2} \right|^2 & \rightarrow \text{Arranjo +-} \end{cases}$$

Determinamos por arranjo ++ ou arranjo +- o sentido relativo entre os momentos magnéticos dos íons de terra-rara R_1 e R_2 da mesma célula unitária.

Como o momento magnético é sempre determinado em relação aos eixos cristalográficos da amostra, será necessário escrever estas direções em relação ao sistema de coordenadas $\hat{U}_1, \hat{U}_2, \hat{U}_3$ da figura 2.10. As reflexões magnéticas serão sempre assimétricas, portanto precisamos determinar tanto o ângulo de assimetria α quanto as equações para a troca de sistema de coordenadas. A figura 2.11 contém esquematicamente o sistema de coordenadas dos eixos cristalográficos, o sistema de coordenadas $\hat{U}_1, \hat{U}_2, \hat{U}_3$ e o ângulo de assimetria entre um plano de difração assimétrico e o plano de difração simétrico (001).

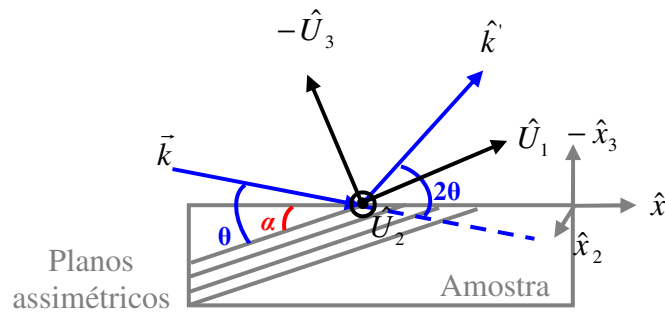


Figura 2.11 Relação entre os sistemas de coordenadas da amostra e do sistema $\hat{U}_1, \hat{U}_2, \hat{U}_3$ com ângulo azimutal $\phi = 0^\circ$

Usando a figura 2.11 as seguintes relações podem ser estabelecidas:

$$\begin{aligned}\hat{U}_1 &= \cos(\alpha) \cdot \hat{x}_1 - \sin(\alpha) \hat{x}_3 \\ \hat{U}_2 &= \hat{x}_2 \\ \hat{U}_3 &= \sin(\alpha) \cdot \hat{x}_1 + \cos(\alpha) \cdot \hat{x}_3\end{aligned}\tag{2.41}$$

Sendo que $\hat{x}_1, \hat{x}_2$ e $\hat{x}_3$ é o sistema de coordenadas da amostra. O ângulo de assimetria é calculado usando a relação:

$$\cos(\alpha) = \frac{(h_0 k_0 l_0) \cdot (hkl)}{|(h_0 k_0 l_0)| |(hkl)|}\tag{2.42}$$

Sendo $(h_0 k_0 l_0)$ o plano simétrico e (hkl) qualquer reflexão assimétrica.

Quando usamos as equações 2.39 - 2.42 somos capazes de calcular teoricamente o valor da intensidade dos picos de difração magnética e a partir daí usar este modelo para ajustar os dados experimentais e determinar a direção do momento magnético $\hat{s}_n$.

2.7.2 Difração magnética de nêutrons

Desde sua descoberta em 1932 até a primeira demonstração quatro anos mais tarde de que os nêutrons poderiam sofrer difração de Bragg, inúmeros reatores e técnicas foram desenvolvidas para permitir a utilização dos nêutrons como sonda em estudos de física da matéria condensada. A primeira fonte de nêutrons foi construída por Fermi em 1942, e a partir daí subsequentes reatores produziam mais e mais fluxo, até a construção dos reatores de alto fluxo, como o ILL (*Institut Laue-Langevin*) em Grenoble-França ou das fontes de nêutrons pulsadas, as *Spallation Sources* como em Oak Ridge-Estados Unidos. O instrumento mais importante usado na espectroscopia de nêutrons é o Espectrômetro de três eixos (*Triple-Axis Spectrometer*) pois ele permite o controle das funções de espalhamento em um amplo espaço de momento e de energia⁵⁰. A tabela 2.3 mostra as principais propriedades de um nêutron⁵¹:

Tabela 2.3: Propriedades do nêutron.

Quantidade	Valor
Massa de repouso, m_n	1.675×10^{-24} g
Spin	$\frac{1}{2}$
Momento Magnético, μ_n	1.913 magnetons nucleares
Carga	0

A primeira propriedade do nêutron é que sua massa é relativamente grande, próxima ao valor da massa do próton. Uma das implicações mais diretas dessa propriedade ocorre já na produção dos nêutrons. Os nêutrons que são produzidos em reatores por fissão, ou nas fontes pulsadas por núcleos pesados, são muito energéticos e o fato da sua massa ser grande faz com que seja possível diminuir sua velocidade através de colisões com átomos de massa similar, como hidrogênio ou deutério. Dessa maneira a velocidade média dos nêutrons produzidos é determinada pela temperatura do meio moderador. Na faixa dos chamados “nêutrons térmicos”, onde o meio moderador está a temperatura ambiente, os nêutrons tem energia da ordem de 1-100 meV, o que os torna amplamente utilizados para estudos de fenômenos em sólidos. O fato da carga do nêutron ser zero também tem importantes consequências, primeiramente interage fracamente com a matéria e portanto penetra muito, atravessando a amostra. Não tendo carga, não tem repulsão Coulombiana, logo não enxerga os elétrons e interage diretamente com o núcleo. A teoria da interação nêutron-núcleo prevê que a interação é de curto alcance, da ordem de 10^{-13} cm, logo essa interação pode ser considerada pontual e a consequência disso é que o espalhamento só contém componentes *s-wave*, ou seja, é isotrópico e pode ser caracterizada por um parâmetro chamado de “comprimento de espalhamento” b . O valor de b define quando um elemento absorve muito os nêutrons e difere para isótopos do mesmo elemento. Esses valores são tabelados e não seguem uma ordem definida, como para os raios-x, onde absorvem mais os elementos que têm mais elétrons. O valor de b está sempre na ordem de 10^{-12} cm.

Mesmo não possuindo carga, a estrutura interna composta de *quarks* e *gluons* dá ao nêutron um momento magnético⁵⁰. Esse momento magnético é capaz de interagir com spins eletrônicos desemparelhados com intensidades comparáveis ao espalhamento nuclear. Isso porque o comprimento de espalhamento efetivo magnético p de um átomo

magnético com $n_{\mu B}$ magnétons de Bohr é dado por: $p = 0.27 \times 10^{-12} \times n_{\mu B}$ cm. Ou seja, se $n_{\mu B} \geq 1$, p é comparável ao valor de b , ou seja o valor do espalhamento magnético é comparável ao valor do espalhamento nuclear.

Esta interação entre o momento magnético do nêutron, com os elétrons desemparelhados do cristal é consequência da interação deste momento magnético μ_n com o campo magnético $\vec{B}$ que surge do movimento dos elétrons desemparelhados. O campo magnético $\vec{B}$ surge devido à contribuição do momento magnético total do elétron (spin e orbital).

Relembrando, o operador correspondente ao momento de dipolo magnético do nêutron é dado por⁵⁰:

$$\vec{\mu}_n = -\gamma\mu_N\vec{\sigma} \quad (2.43)$$

Sendo $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$ o magneton nuclear, m_p a massa do próton e e sua carga. γ é uma constante positiva que vale $\gamma=1.913$ e $\vec{\sigma}$ é o operador de Pauli para o nêutron, com autovalores ± 1 .

O operador correspondente ao momento de dipolo magnético do elétron é dado por:

$$\vec{\mu}_e = -2\mu_B\vec{s} \quad (2.44)$$

Sendo $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ o magnéton de Bohr, m_e a massa do elétron e $\vec{s}$ o operador de momento angular de spin do elétron em unidades de $\hbar$, com autovalores $\pm 1/2$.

Para um elétron em um átomo, com spin $\vec{s}$ e momento $\vec{p}$, na posição $\vec{r}$, o campo magnético total é dado por:

$$\vec{B} = \vec{B}_s + \vec{B}_L = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\nabla \times \left(\frac{\vec{\mu}_e \times \vec{r}}{r^2} \right) - \frac{2\mu_B}{\hbar} \frac{\vec{p} \times \vec{r}}{r^2} \right) \quad (2.45)$$

A energia potencial de um nêutron com momento de dipolo $\vec{\mu}_n$ neste campo magnético vale:

$$V_{mag}(\vec{r}) = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{B} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \mathcal{M}_N \mu_B \vec{\sigma} \cdot \left(\nabla \times \left(\frac{2\vec{s} \times \vec{r}}{r^2} \right) - \frac{2}{\hbar} \frac{\vec{p} \times \vec{r}}{r^2} \right) \quad (2.46)$$

O espalhamento magnético é mais complicado que o espalhamento nuclear por conter tanto a interação dipolo-dipolo ($\vec{\mu}_n - \vec{s}$) quanto a interação dipolo-momento orbital ($\vec{\mu}_n - \vec{p}$). As duas interações são de longo alcance e devido a forças não-centrais, e uma consequência importante disto é que a amplitude de espalhamento é dependente do vetor de espalhamento $\vec{Q}$, ou seja, o espalhamento se torna mais fraco quanto maior o 2θ . Portanto, diferentemente do espalhamento nuclear, onde o comprimento de espalhamento é determinado pela constante b , no espalhamento magnético teremos a amplitude dependente do fator de forma magnético $f(\vec{Q})$.

A seção de choque para uma transição específica $\lambda \rightarrow \lambda'$ devido à interação V_{mag} entre os nêutrons e o sistema espalhador é dada por:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\sigma, \lambda \rightarrow \sigma', \lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}', \sigma' | \lambda' | V_{mag} | \vec{k}, \sigma | \lambda \rangle \right|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \quad (2.47)$$

Esta é a seção de choque para um processo onde o sistema muda de um estado λ para um estado λ' e os nêutrons mudam de um estado $\vec{k}, \sigma$ para um estado $\vec{k}', \sigma'$ e V_{mag} é o potencial entre os nêutrons e todos os elétrons do sistema espalhador.

O cálculo da equação (2.47) não será demonstrado aqui, mas pode ser visto nos livros de G. L. Squires⁵⁰ (capítulo 2) e G. Shirane *et al*⁵¹ (capítulo 8). O cálculo desta seção de choque integrada sobre E , para um espalhamento elástico e coerente define a seção choque diferencial na qual estamos interessados, definida por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{elast, coer} = N_M \frac{(2\pi)^3}{V_M} \sum_{\vec{G}_M} \delta(\vec{Q} - \vec{G}_M) \left| \vec{F}_M(\vec{G}_M) \right|^2 \quad (2.48)$$

Sendo N_M e V_M são respectivamente o número de células magnéticas e o volume da célula unitária magnética, $\vec{Q}$ é o vetor de espalhamento e $\vec{G}_M$ o vetor do espaço recíproco. O termo $\vec{F}_M(\vec{G}_M)$ é o fator de estrutura magnético dado por:

$$\vec{F}_M(\vec{Q}) = p f(\vec{Q}) \sum_j \vec{s}_{\perp j} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} e^{W_j} \quad (2.49)$$

Sendo $\vec{R}_j$ a posição do j -ésimo átomo magnético, W o fator de Debye-Waller, $f(\vec{Q})$ o fator de forma magnético e $p = \gamma r_0 / 2 = 0.27 \times 10^{-12}$ cm (sendo que $r_0 = e^2 / m_e c^2$ é o raio clássico do elétron, com e e m_e a carga e a massa do elétron e c a velocidade da luz) representa a amplitude de espalhamento em $\vec{Q} = 0$ para um momento magnético de $1\mu_B$. A quantidade $\vec{s}_{\perp}$ é o vetor de interação magnética e a notação $\perp$ significa que apenas a componente de $\vec{s}$ perpendicular a $\vec{Q}$ contribui para a amplitude de espalhamento. $\vec{s}_{\perp}$ vale:

$$\vec{s}_{\perp} = \hat{Q} \times (\vec{s} \times \hat{Q}) = \vec{s} - \hat{Q}(\hat{Q} \cdot \vec{s}) \quad (2.50)$$

Sendo $\hat{Q}$ o vetor unitário na direção de $\vec{Q}$. Portanto:

$$|\vec{s}_{\perp}|^2 = \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \hat{Q}_{\alpha} \hat{Q}_{\beta}) s_{\alpha}^* s_{\beta} \quad (2.51)$$

Calculando a média de $|\vec{s}_{\perp}|^2$ sobre diferentes domínios obtemos:

$$\langle |\vec{s}_{\perp}|^2 \rangle = s^2 \langle 1 - (\hat{Q} \cdot \hat{s})^2 \rangle \quad (2.52)$$

Sendo $\hat{s}$ o vetor unitário na direção de $\vec{s}$ e s o módulo do vetor momento magnético.

Sendo a intensidade difratada proporcional à seção de choque da equação (2.48), para o espalhamento elástico e coerente de nêutrons não polarizados, a determinação da direção dos momentos magnéticos é feita através da comparação das intensidades experimentais com as intensidades calculadas. Para calcular as intensidades teoricamente, propomos o uso da equação⁵²:

$$I_{teo}^{neutrons} \propto \sigma(Q) = \left(\frac{\gamma r_0}{2} \right)^2 s^2 |f(Q)|^2 \langle 1 - (\hat{Q} \cdot \hat{s})^2 \rangle |F_M|^2 \quad (2.53)$$

Iremos medir a estrutura magnética de compostos da família Ce_2MIn_8 dopados com Cd, que são tetragonais com dois átomos de Ce por célula unitária. Considerando uma direção arbitrária do momento magnético na simetria tetragonal, teremos 16 domínios

magnéticos, a direção deste momento não pode ser determinada no plano, entretanto direções do momento relativas ao eixo- c são determináveis. Chamando de α o ângulo entre o plano basal e $\vec{Q}$ e de η o ângulo entre o plano basal e o momento magnético, reescrevemos a equação 2.53 como:

$$I_{teo}^{neutrons} \propto \sigma(Q) = \left(\frac{\gamma r_0}{2} \right)^2 s^2 |f(Q)|^2 \left(1 - \frac{\cos^2 \alpha \cos^2 \eta + 2 \sin^2 \alpha \sin^2 \eta}{2} \right) |F_M|^2 \quad (2.54)$$

Sendo α o ângulo de assimetria, pode ser também determinado utilizando a equação (2.42) e η será a direção do momento desejada.

Portanto, usando a equação (2.54) para ajustar os dados experimentais obtidos pela difração de nêutrons, podemos determinar a direção do momento magnético η e o valor de s , que representa o momento magnético efetivo abaixo de T_N .

Capítulo 3 - Técnicas Experimentais

Este capítulo será dedicado à descrição das técnicas experimentais utilizadas para o estudo das propriedades magnéticas e estruturais das amostras que foram estudadas neste trabalho. Descreveremos o processo de síntese das amostras monocristalinas pelo método de fluxo metálico e os métodos de caracterização das propriedades macroscópicas e dos estudos realizados para determinar as propriedades estruturais e magnéticas por difração de raios-x.

3.1.Crescimento dos monocristais

Os compostos monocristalinos de $\text{Ce}_2\text{MIn}_{8-x}(\text{Cd}, \text{Sn}, \text{Ga})_x$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) e R_2CoGa_8 ($\text{R} =$ terra rara) estudados neste projeto foram sintetizados pelo método de fluxo metálico^{53,54} utilizando elementos com pureza maior que 99,99% e usando os reagentes In (para os Ce_2MIn_8 dopados) e Ga (para R_2CoGa_8) em excesso para servirem de fluxo. Neste caso dizemos que as amostras foram crescidas em “auto-fluxo”, uma vez que o elemento que está sendo colocado em excesso é um dos constituintes do composto final.

No método de fluxo metálico, primeiramente é escolhido o elemento que será utilizado como fluxo para o crescimento dos cristais, este elemento em geral tem baixo ponto de fusão, bons fluxos muito utilizados em nosso grupo são por exemplo, In, Ga, Sn, Pb, Sb e Al. O fluxo é sempre o elemento que será colocado em excesso e que vai propiciar o meio de difusão dos elementos e de nucleação para a formação do cristal. Esta técnica possui uma grande vantagem, que é o fato dos materiais poderem ser crescidos abaixo dos seus pontos de fusão e isso faz com que os compostos cresçam com poucos defeitos e menos tensões térmicas. Após a escolha do fluxo, a etapa seguinte é a pesagem dos materiais que vão ser os constituintes do composto final. Os elementos são pesados

estequiometricamente e colocados dentro de um cadinho de alumina com os elementos que tem pontos de fusão em mais altas temperaturas por baixo e o fluxo por cima. O cadinho é então colocado em um tubo de quartzo com lã de quartzo em baixo para evitar que o tubo quebre durante o aquecimento devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica do quartzo e do cadinho. Outra porção de lã de quartzo é colocada em cima do cadinho para servir como filtro na hora da remoção do excesso de fluxo, a figura 3.1a mostra o cadinho dentro do tubo de quartzo. O tubo de quartzo é fechado em vácuo (ou atmosfera inerte) e vai para o forno para tratamento térmico. Após o crescimento do cristal, mas ainda em temperaturas acima do ponto de fusão do fluxo, o tubo é rapidamente retirado do forno, invertido e colocado em uma centrífuga. O processo de centrifugação a saída do excesso de fluxo que ainda está líquido através da lã de quartzo, deixando o cristal no cadinho do outro lado. A figura 3.1b mostra a foto da centrífuga utilizada.

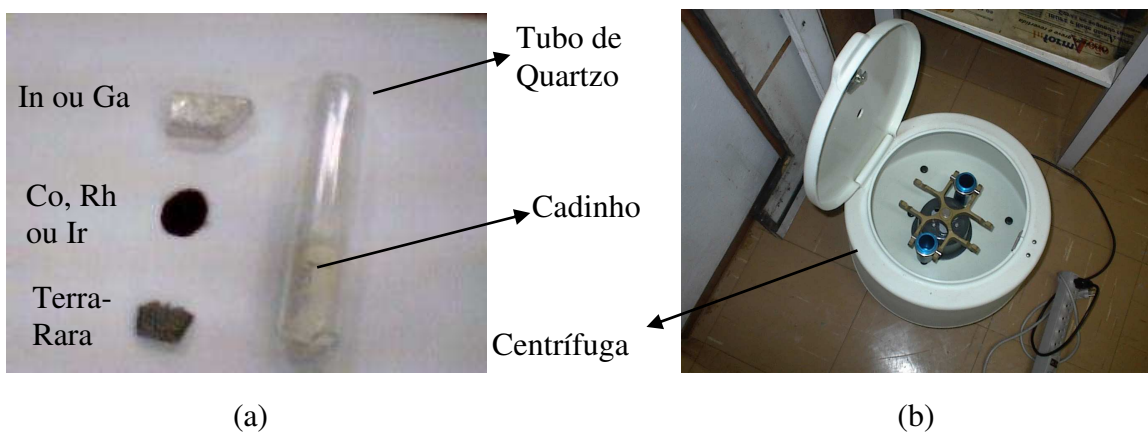


Figura 3.1: a) Foto mostrando os elementos e o cadinho de alumina dentro do tubo de quartzo; b) Foto da centrífuga usada durante o crescimento dos monocristais.

Para os compostos da família $\text{Ce}_2\text{MIn}_{8-x}(\text{Cd}, \text{Sn}, \text{Ga})_x$ a proporção estequiométrica usada foi $3\text{Ce} + 1\text{M} + 15\text{In} + y(\text{Cd}, \text{Sn}, \text{Ga})$, onde $y = 0.2 - 8$ no caso do Cd, $y = 0.2 - 0.8$ para o Ga e $y = 0.4, 1$ e 2 para o Sn. Para os compostos da família R_2CoGa_8 a estequiometria utilizada foi $2\text{R} + 1\text{Co} + 20\text{Ga}$. Para todos os compostos, os tubos de quartzo foram selados com vácuo primário da ordem de 10^{-3} torr e todo o conjunto foi aquecido em um forno tubular convencional até uma temperatura de 1100°C com rampa de subida de 200°C/h e mantido nessa temperatura por 2 h . Em seguida as amostras são resfriadas a uma taxa de 5°C/h até 650°C (para amostras crescidas em fluxo de In) e

400°C (para as amostras crescidas em fluxo de Ga). Ainda nestas temperaturas as amostras são retiradas do forno e colocadas invertidas na centrífuga por aproximadamente 2 minutos.

Com o método descrito acima os cristais crescem em forma de plaquetas com a direção (001) perpendicular ao plano *ab* (face maior das plaquetas) com dimensões que podem chegar até 4 x 4 x 1 (espessura) mm³, mas que normalmente são da ordem de 2 x 2 x 0.5 mm³. A figura 3.2 mostra foto de alguns cristais de Ce₂RhIn₈ dopados com Cd crescidos durante este trabalho.



Figura 3.2: Foto de alguns cristais de Ce₂RhIn₈ dopados com Cd.

3.2 Caracterização estrutural por difração de raios-x

Após o crescimento as amostras são primeiramente estudadas por difração de pó de raios-x com o objetivo de determinar a pureza da fase cristalina e os parâmetros de rede. Para isto alguns cristais são selecionados e triturados em um almofariz e depois o pó é peneirado usando uma peneira de 40 µm para garantir a homogeneidade do pó. As amostras foram medidas em um difratômetro *Rigaku* na geometria Bragg-Brentano utilizando um tubo convencional de raios-x com radiação Cu-K_α. A estrutura tetragonal (grupo espacial P4/mmm No. 123) e parâmetros de rede da célula unitária para os compostos foram confirmados através de análises utilizando o método de Rietveld e o

programa GSAS⁵⁵, no qual foi utilizada uma função pseudo-Voigt para ajustar os perfis de difração medidos. Picos espúrios, associados à fase cúbica do In e do Ga podem aparecer nos padrões de difração. Esses picos são associados a pequenas quantidades residuais que ficam presas na superfície ou entre os planos dos monocristais, apesar de sempre aparecerem, seu volume não costuma ultrapassar 1%.

3.3 Medidas de susceptibilidade magnética

As propriedades magnéticas macroscópicas das amostras estudadas foram caracterizadas através de medidas de susceptibilidade magnética volumétrica *dc* em função da temperatura. As medidas foram realizadas em um Magnetômetro comercial MPMS-5 (*Magnetic Property Measurement System*) da *Quantum Design* que permite medidas no intervalo de temperatura de 2.0 K a 350 K (pode ir até 800 K quando equipado com um forno especial) com aplicação de campo magnético de -5 T a 5 T. A figura 3.3 ilustra esquematicamente o magnetômetro MPMS-SQUID do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS).

Durante as medidas a amostra é colocada em um canudo de plástico e conectada a uma haste que é colocada dentro da câmara de amostra do MPMS (item 1 da figura 3.3). Uma vez centrada no interior da bobina supercondutora que gera o campo magnético externo *dc* (item 3 da fig. 3.3) as medidas de magnetização são realizadas pelo método indutivo, no qual a amostra é movimentada verticalmente através da bobina supercondutora, gerando uma indução magnética que cria uma corrente detectada pelas bobinas de detecção. Estas bobinas estão dentro da bobina *dc* e são formadas por um fio de material supercondutor arranjado em um conjunto de três sub-bobinas, uma superior com uma volta no sentido horário, a central com duas voltas, uma no sentido anti-horário outra no horário, a uma inferior com uma volta no sentido anti-horário (figura 3.4a). O sinal da corrente captado nestas bobinas é levado através de um circuito acoplador até o sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica - *Superconducting Quantum-Interference Device*). Pelo fato das bobinas de detecção, do fio e do SQUID formarem um circuito fechado, variações no fluxo magnético das bobinas detectoras produzem uma mudança na corrente do circuito que é proporcional ao momento

magnético da amostra. O circuito completo de captação de sinal e o sensor SQUID funcionam como um conversor extremamente sensível dessa corrente induzida pelo movimento da amostras em tensão de saída de forma que a resposta dá uma voltagem em função da posição da amostra (figura 3.4b). Pela comparação com um sinal de uma amostra padrão (usa-se em geral Paládio) o equipamento através do software *MultiVu* é capaz de fornecer o valor para a magnetização do material. O sensor SQUID permite medidas de momentos magnéticos com extrema exatidão e sensibilidade que chega até a 10^{-6} emu.

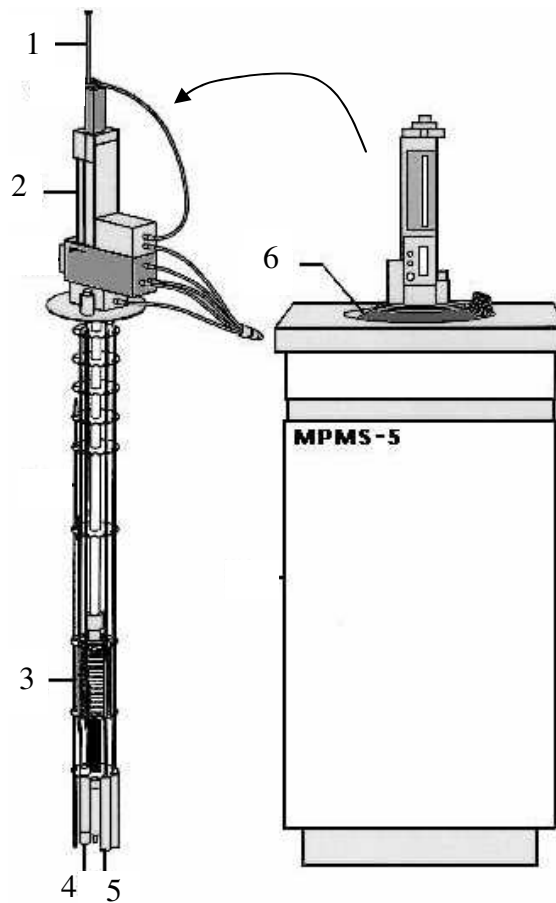


Figura 3.3: Esquema do Magnetômetro MPMS-SQUID da *Quantum Design*: 1) Suporte da amostra; 2) Motor responsável por movimentar a amostra dentro do magnetômetro; 3) Magneto Supercondutor e bobinas captadoras no interior; 4) Impedância de fluxo de He, para controle da temperatura; 5) Cápsula do sensor SQUID; 6) Dewar.

O princípio de funcionamento do sensor SQUID é baseado no comportamento da junção Josephson, um dispositivo baseado no efeito de tunelamento proposto por B.D.

Josephson^{56,57}, que consiste de um anel supercondutor com duas junções Josephson no caminho percorrido pela corrente.

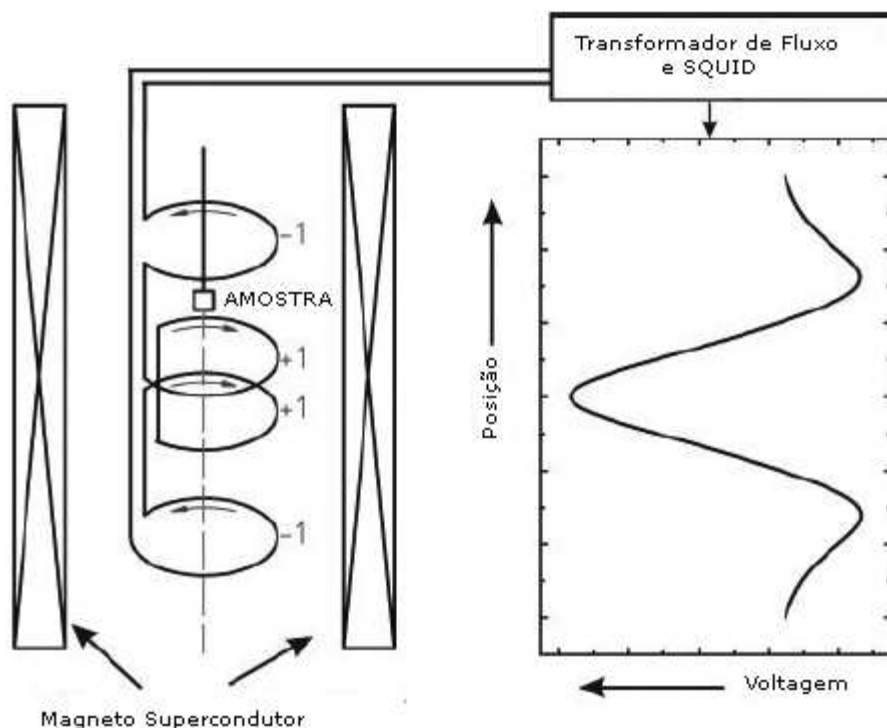


Figura 3.4: a) Geometria das bobinas de detecção⁵⁸. b) sinal de resposta do sensor SQUID da posição em função da voltagem de saída.

Neste trabalho foram realizadas medidas de magnetização utilizando o equipamento MPMS-SQUID para todas as amostras e a susceptibilidade magnética foi calculada em emu/mol.

3.4 Medidas de calor específico

As medidas de calor específico foram realizadas no equipamento comercial PPMS (Physical Property Measurement System) da *Quantum Desing*. Na opção *standard* de medida de calor específico o equipamento pode variar a temperatura desde 1.8 K até 300 K com campo magnético *dc* de -9 T a 9 T. No GPOMS possuímos também a opção de instalar um refrigerador de ^3He que pode medir o calor específico de amostras em temperaturas de até 300 mK, esta opção foi usada para medida de algumas amostras com transições abaixo de 1.8 K.

A opção de medida de calor específico do PPMS faz medidas de calor específico à pressão constante definido por⁵⁹:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (3.1)$$

onde Q é o calor fornecido ao sistema e T a temperatura.

A medida do calor específico é feita pela técnica de relaxação térmica através do controle do calor transferido e retirado da amostra enquanto a variação de temperatura da amostra é monitorada. Durante uma medida um pulso de calor conhecido é aplicado na amostra com um tempo fixo e uma potência constante. Isso é seguido por período de resfriamento com a mesma duração do pulso de calor. A variação de temperatura pode ser monitorada e escrita como:

$$C_{total} \left(\frac{dT}{dt} \right) = -K(T - T_b) + P(t) \quad (3.2)$$

Sendo K a condutividade térmica do porta amostra (*puck*), T_b a temperatura do banho térmico e $P(t)$ a potência aplicada. A solução desta equação é uma exponencial do tipo $e^{t/\tau}$, e a partir da constante de tempo determinada durante a medida, obtém o calor específico total da amostra $\tau = C_{total}/K$. O calor específico de cada amostra é determinado desta maneira em função da temperatura e se necessário para vários campos magnéticos externos. Antes da medida da amostra é necessário medir primeiramente o calor específico do *puck* com a graxa térmica (o que chamamos de *addenda*), para que esta quantidade seja depois descontada do calor específico da amostra. Esta operação é realizada automaticamente pelo programa de aquisição de dados do PPMS, *MultiVu*⁶⁰.

O porta amostra utilizado para as medidas é constituído de uma plataforma montada no centro de uma base (chamada de *puck*). A plataforma é suspensa por oito fios e nela estão acoplados um termômetro e um aquecedor (*heater*) usados respectivamente para monitorar a temperatura da amostra e para a aplicação do pulso de calor. A figura 3.5 mostra um esquema da plataforma onde a amostra é montada.

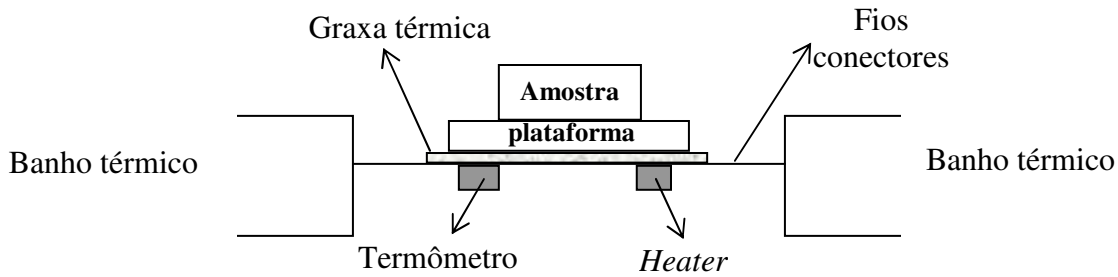


Figura 3.5: Esquema da montagem da amostra na plataforma de medida do calor específico do PPMS⁶¹.

A figura 3.6 mostra a foto de dois pucks utilizados para as medidas de calor específico no PPMS. A foto a) mostra o *puck* usado para a medida standard com temperaturas até 2K. A foto em b) mostra o *puck* usado quando o refrigerador de ^3He é instalado.

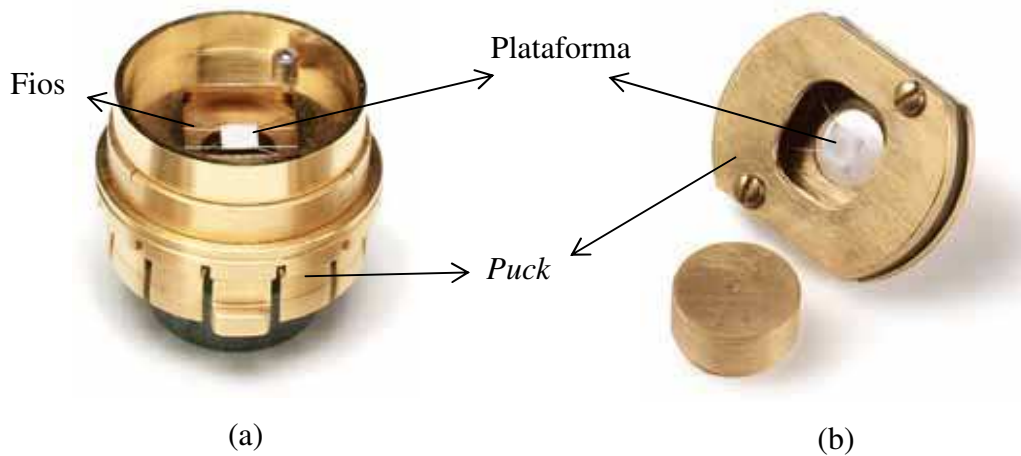


Figura 3.6: Fotos dos porta amostras (*pucks*)⁶¹ usados para as medidas de a) calor específico na opção *standard* e b) na opção com o refrigerador de ^3He .

3.5 Medidas de resistividade elétrica

Medidas de resistividade elétrica foram realizadas como parte da caracterização das propriedades físicas das amostras estudadas. A resistividade elétrica é também uma opção de medida do equipamento PPMS (*Physical Property Measurement System*) da *Quantum Desing* e pode ser realizada nas opções de corrente aplicada *dc* ou *ac*. Para as duas opções o equipamento pode realizar medidas com temperaturas entre 2.0 K até 350 K (com a opção de He^3 pode-se chegar a temperaturas de até 300 mK com corrente *dc*)

com campo magnético aplicado de -9 T a 9 T na direção perpendicular a superfície da amostra. Para a opção de medida *dc* a fonte de corrente do PPMS tem resolução de 0,02 μA e a corrente máxima é de 5 mA. Na opção *ac*, a fonte de corrente pode variar a corrente com frequência entre 1 Hz e 1 kHz.

Para as medidas de resistividade elétrica as amostras são primeiramente lixadas para a remoção de um possível excesso de fluxo metálico e depois os contatos elétricos são feitos com epóxi de prata e fios de platina. A configuração usada é a técnica de medida de quatro pontas, que permite eliminar os efeitos da resistência dos contatos na medida da resistividade da amostra. Neste caso os contatos de corrente são colocados nas extremidades e os de tensão no meio, como mostra a ilustração da figura 3.7.

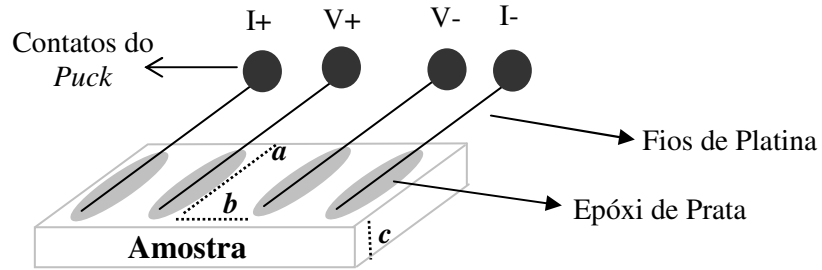


Figura 3.7: Esquema ilustrativo da configuração dos contatos elétricos na amostra para medida de resistividade elétrica no PPMS⁶¹.

A resistência R da amostra é medida no PPMS aplicando-se corrente e medindo-se a tensão e a resistividade elétrica ρ é então calculada baseada nos parâmetros geométricos da amostra, sendo $A=a*c$ a área seccional e b a distância entre os contatos por onde passa a corrente, dessa forma a resistividade elétrica é dada pela equação 3.3:

$$\rho = \frac{R * A}{b} \quad (3.3)$$

No caso de nossas amostras, que são tetragonais e crescem em forma de plaquetas, todas as medidas de resistividade apresentadas foram obtidas com a corrente fluindo no plano-*ab*.

3.5.1 Medidas de resistividade elétrica com aplicação de pressão hidrostática

Medidas de resistividade elétrica foram realizadas com aplicação de pressão hidrostática utilizando células de pressão adaptadas para medidas de resistividade elétrica no equipamento comercial PPMS da *Quantum Design* no modo de medida de corrente *ac*. Para esta opção o equipamento pode realizar medidas com temperaturas entre 2.0 K até 350 K com campo magnético aplicado de -9 T a 9 T na direção paralela a superfície da amostra. Os experimentos foram realizados com uma célula de pressão do tipo pistão-cilindro fabricada no laboratório GPOMS que alcança pressões de até 15 kbar. A figura 3.8 mostra o esquema ilustrativo da célula de pressão tipo pistão-cilindro usada nos experimentos.

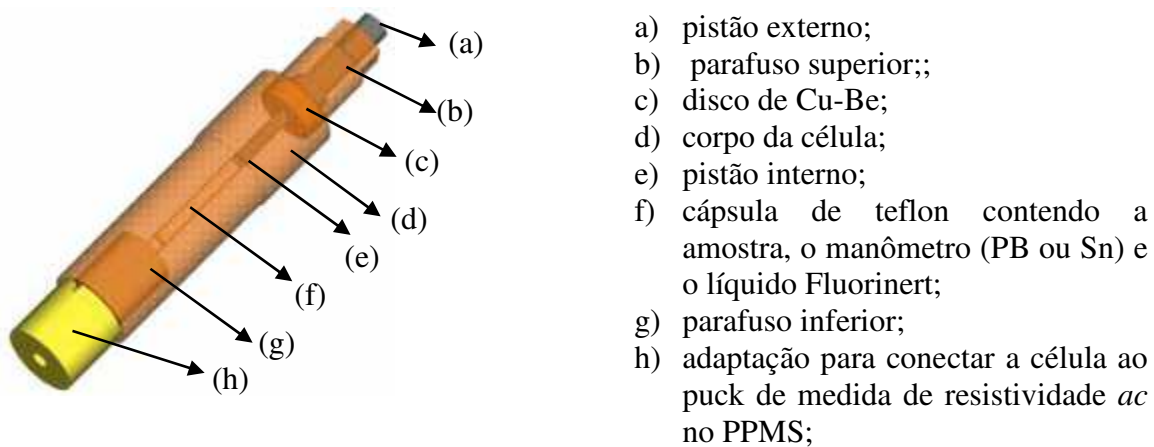


Figura 3.8: Esquema ilustrativo da célula de pressão de 30 kbar para medida de resistividade elétrica no PPMS.

As amostras são primeiramente caracterizadas com medidas de resistividade a pressão ambiente pelo método de quatro pontas descrito acima, para escolha de amostras limpas de fluxo metálico. Em seguida a amostra e o manômetro (que pode ser Pb ou Sn) são montados em uma placa e colocados dentro de uma cápsula de teflon onde o líquido *Fluorinert* é usado como transmissor de pressão. Os fios dos contatos elétricos passam através de um furo feito na tampa de Cu-Be que fecha a cápsula, esse furo é fechado com cola do tipo *Stykest*, que suporta altas pressões e baixas temperaturas sem rachar ou quebrar.

3.7 Difração magnética ressonante de raios-x

Foram realizadas medidas de difração magnética de raios-x com o objetivo de determinar a estrutura magnética de dois compostos estudados neste trabalho. A amostra de Ce_2RhIn_8 dopada com Cd foi medida na Linha de Luz ID-20 do laboratório *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), Grenoble-França. A amostra de Ho_2CoGa_8 foi medida na Linha de Luz XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP. Abaixo faremos uma breve descrição do funcionamento destas linhas de luz.

O ESRF é uma fonte de radiação síncrotron de terceira geração na qual o acelerador é constituído de: 1) um acelerador linear que leva os elétrons até a energia de 200 MeV; 2) de um *booster* que acelera os elétrons até a energia final de 6 GeV e 3) anel de armazenamento com circunferência de 844.4 metros, que mantém os elétrons girando com a energia de 6 GeV e corrente de 200 mA. O armazenamento dos elétrons no anel está condicionado a um ambiente de ultra-alto-vácuo, com magnetos nas seções curvas responsáveis pela deflexão radial destes elétrons. No ESRF o feixe de elétrons se mantém em órbita pela presença de 64 magnetos (*bending magnets*), é focalizado por outros 320 quadrupolos e as aberrações cromáticas são corrigidas por outros 224 sextupólos. O anel de armazenamento é formado por 16 períodos retos com aproximadamente 6 metros cada, nos quais dispositivos de inserção (*insertion devices*) podem ser instalados, como *wigglers* e onduladores.

A fonte de radiação síncrotron do LNLS é uma fonte de segunda geração, constituída de um acelerador linear que leva os elétrons até a energia de 120 MeV, de um *booster* síncrotron de 500 MeV e de um anel de armazenamento de elétrons com energia final de 1.37 GeV. O anel de armazenamento possui 11 seções retas com 12 magnetos nas seções curvas responsáveis pela deflexão radial destes elétrons. A radiação síncrotron é obtida quando um pacote de elétrons acelerados atravessa um dos dipolos magnéticos com campo magnético de 1.67 T perpendicular à trajetória. A luz síncrotron assim produzida é emitida tangencialmente à trajetória com um máximo de intensidade nesta direção⁶².

As propriedades mais importantes da radiação síncrotron são o alto grau de colimação (emissão em um ângulo sólido de 1 miliradiano), polarização linear no plano da órbita dos elétrons, uma estrutura temporal bem definida (determinada pelo número e tamanho dos pacotes de elétrons injetados) e intensidade e posição muito estáveis. A intensidade produzida desta maneira para a região dos raios-x ($0,5 \text{ \AA}$ a $2,0 \text{ \AA}$), é da ordem de 10^6 vezes maior que em fontes convencionais de laboratório, possibilitando assim a realização de experimentos de difração magnética de raios-x, onde a intensidade dos picos magnéticos são da ordem de 10^5 a 10^8 vezes menores que a difração de picos de Bragg normal.

A linha de luz ID-20 do ESRF é constituída de um ondulator linear de 32 mm de período (u32). A monocromatização do feixe de raios-x é feita através de um monocromador de duplo cristal de Si (111) com focalização sagital e dois espelhos com focalização meridional, um em cada lado do monocromador. Após passar pelo monocromador e pelos espelhos o feixe passa por um conjunto de fendas responsáveis pelo controle da largura vertical e horizontal do feixe. Durante toda a trajetória do feixe até o difratômetro a linha possui um caminho de vácuo para evitar a perda de intensidade do feixe de raios-x por absorção do ar. Na energia de 7 keV, usando o primeiro harmônico do ondulator u32, o fluxo incidente na posição da amostra é de 10^{13} fótons/s em 200 mA, com um tamanho de feixe de 500 μm (horizontal) e 400 μm (vertical). Na linha de luz ID-20 temos a possibilidade de realizar medidas em duas cabanas experimentais: 1) na cabana 1 existe um difratômetro de seis círculos instalado de tal modo a permitir medidas de difração no plano vertical, ou seja a radiação que chega na amostra tem polarização σ incidente, permitindo a medida das componentes difratadas σ - σ' e σ - π' , como descrito na seção 2.7.1. 2) Na cabana 2 existe um difratômetro de seis círculos instalado de modo a permitir medidas de difração no plano horizontal, desta maneira a radiação incide na amostra com polarização π incidente, permitindo estudar os canais difratados π - σ' e π - π' . Em ambas as cabanas experimentais é possível a instalação de criostatos para controle da temperatura da amostra. Em nossos experimentos utilizamos na cabana 1 o criostato de ciclo fechado de Hélio com temperatura base de 1.7 K e que permite que a temperatura da amostra seja variada de 1.7 K até 300 K com estabilidade de 0,01 K. Este sistema é fechado por janelas de berílio, que tem uma

pequena absorção na faixa dos raios-x. Na cabana 2 usamos o criostato do tipo “ILL *Orange cryostat*” com temperatura base de 1.7 K. Neste criostato a temperatura da amostra é controlada através do fluxo de hélio que passa em uma câmara ao redor da amostra. Este criostato também possui janelas de berílio para permitir a entrada e saída do feixe de raios-x e controle térmico com estabilidade de 0,01 K. Em todos os experimentos foram usados detectores de cintilação de iodeto de sódio (NaI) que são capazes de converter os fótons absorvidos em pulsos de corrente amplificados com resolução de energia da ordem de $\Delta E/E = 0.1$.

Na linha de Luz XRD2 do LNLS⁶³, a radiação síncrotron é proveniente do *bending magnet* D10A e possui um espelho de raios-x de Rh, que possui a dupla função de focalizar meridionalmente o feixe de raios-x e de servir como um filtro passa baixo em energia para eliminar harmônicos de ordem superior indesejáveis no experimento. O monocromador é do tipo sagital constituído de dois cristais de Si (111) independentes, sendo o primeiro cristal na forma de um retângulo e o segundo, montado paralelo ao primeiro, possui uma forma triangular e é montado sobre uma mesa de translação vertical com possibilidade de se curvar sagitalmente o cristal e assim focalizar uma intensidade maior sobre um mesmo tamanho de amostra. Utilizando este monocromador conseguimos focalizar o feixe na posição da amostra com tamanho de 0.6 mm (vertical) x 2.0 mm (horizontal) com fluxo incidente de 3×10^{10} fótons/s na energia de 8 keV e resolução em energia de $\Delta E/E = 5 \times 10^{-4}$. Entre o monocromador e o difratômetro, a XRD2 também possui sistema de fendas e caminhos de vácuo para evitar perdas de intensidade do feixe. O goniômetro instalado é um difratômetro de seis círculos vertical com possibilidade de instalação de um analisador de polarização no braço 2θ . Para controle da temperatura utilizamos um criostato de ciclo fechado de Hélio com temperatura base de 1.7 K com estágio Joule-Thompson. Abaixo explicaremos em linhas gerais quais são as características de um difratômetro de seis círculos e como funciona o sistema de análise de polarização.

O difratômetro de seis círculos é um instrumento que possui seis graus de liberdade angular. Três graus permitem orientar a amostra posicionada sobre uma cabeça goniométrica: θ , χ e ϕ (figura 3.9), e o quarto é onde fixamos o detector que se move de um ângulo 2θ . Os outros dois graus de liberdade são para análise da polarização do feixe

difratado e só são usados quando acoplamos um difratômetro menor θ - 2θ no braço 2θ . No caso das medidas de difração magnética estaremos sempre falando dos seis graus de liberdade, que são capazes de modificar a posição da amostra no difratômetro além de fazer a análise de polarização do feixe difratado.

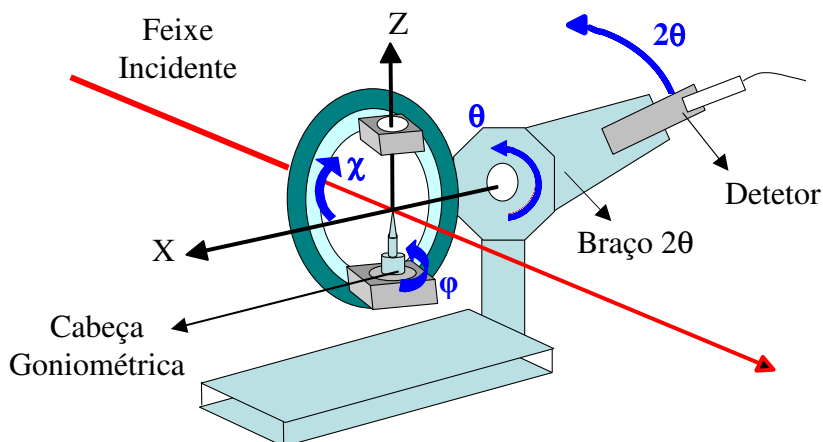


Figura 3.9: Esquema ilustrativo de um difratômetro de seis círculos vertical usado para as medidas de difração magnética de raios-x.

A figura 3.9 mostra o sentido de rotação dos quatro ângulos que variam a posição da amostra no difratômetro. O controle de todos os motores responsáveis pelos movimentos da amostra é feito de maneira remota através do programa SPEC que roda em plataforma LINUX. Ambas as linhas ID-20 (ESRF) e XRD2 (LNLS) possuem o mesmo programa com configurações similares.

O analisador de polarização é sempre instalado na posição do “detector”, ou seja no braço 2θ . O analisador linear de polarização é constituído de uma cabeça goniométrica com grau de liberdade para movimentar o cristal analisador em torno do ângulo de Bragg θ_p . No analisador é instalado o detector que pode se movimentar em um ângulo η em torno do feixe difratado possibilitando a análise da polarização do feixe de saída.

Um analisador de polarização linear consiste de uma cabeça goniométrica na qual um monocristal mosaico é escolhido de modo a difratar em ângulos de Bragg próximo de 45° . Nesta cabeça goniométrica podemos variar o ângulo de Bragg do cristal, chamado de θ_A . O detector é então instalado no analisador de polarização que possui um ângulo extra capaz de girar o detector ao redor do feixe de raios-x difratado pela amostra para fazer uma análise de polarização linear completa. Com esta opção instalada no difratômetro é

possível estudar os dois canais de polarização sem rotacionar fisicamente a polarização incidente. A figura 3.10 mostra esquematicamente a geometria experimental usada para análise de polarização.

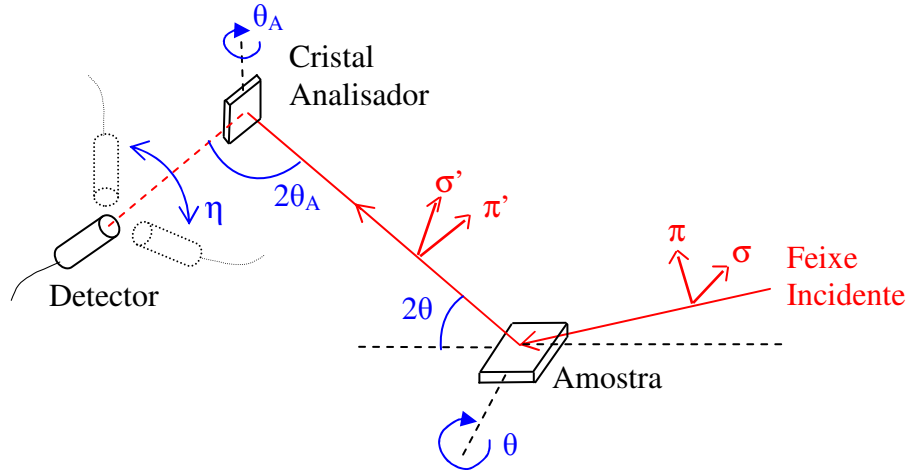


Figura 3.10: Esquema ilustrativo da geometria usada para análise de polarização nas medidas de difração magnética de raios-x.

Os cristais analisadores são escolhidos dependendo da energia na qual estamos trabalhando de forma a difratar com ângulos de Bragg o mais próximo possível de 45° . Para o composto $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ trabalhamos na energia das bordas de absorção L_2 que vale $E(L_2) = 6164$ eV. Para esta energia trabalhamos com o cristal analisador de Fluoreto de Lítio LiF (220) com $E(90^\circ) = 6.153$ eV para a borda L_2 . Para o cristal de Ho_2CoGa_8 , realizamos medidas na borda L_3 , com energia de $E = 8071$ eV, neste caso usamos um cristal analisador de Grafite C(006) com $E(90^\circ) = 7835$ eV.

Para medidas de difração magnética de raios-x, primeiramente cristais de alta qualidade foram selecionados e polidos com pasta de diamante com 3 tamanho de grão, usados na sequência de $6\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$ com polimento final de sílica. Após serem polidos os cristais são orientados pelo Método de Laue⁶⁴ para verificar que a direção [001] é perpendicular à superfície da amostra e para determinar quais são as outras duas direções [100] e [110]. Após a orientação determinamos a qualidade cristalina das amostras utilizando um difratômetro de quatro círculos Philips instalado no Laboratório de Cristalografia Aplicada de Raios-X do IFGW. As *rocking curves* dos cristais estudados estiveram sempre com largura menor que 0.05° , portanto cristais de excelente qualidade.

O procedimento experimental para as medidas de difração magnética ressonante nas fontes de luz síncrotron começa sempre com o alinhamento do feixe na posição da amostra e posterior seleção da energia da borda de absorção na qual queremos trabalhar. Em seguida instala-se o criostato e a amostra, porém os primeiros passos de alinhamento da amostra são feitos em temperatura ambiente. Para alinhar a amostra é preciso determinar os parâmetros de rede e os ângulos entre os eixos cristalográficos no programa de controle SPEC. Após inserir estes dados, o programa calcula automaticamente o valor do ângulo 2θ de uma reflexão especular, depois de encontrado o pico especular uma sequência de varreduras são realizadas para alinhamento dos ângulos θ , χ e ϕ . Uma segunda reflexão perpendicular à primeira deve ser alinhada e o último parâmetro que inserimos no programa é a reflexão azimutal que significa uma reflexão perpendicular à superfície e contida no plano de difração. Depois destes passos o programa é capaz de calcular a Matriz de Orientação. Com a Matriz orientada, fechamos o criostato e baixamos a temperatura da amostra para ~ 2 K. Quando a temperatura atinge o valor desejado, um rápido alinhamento é refeito para o cálculo dos novos parâmetros de rede em baixa temperatura.

Após os passos de alinhamento e com a energia escolhida, começamos a busca pelas reflexões provenientes da superestrutura magnética ao longo de todas as direções de simetria permitidas, que depende de cada caso da geometria em que estamos trabalhando. No nosso caso, os picos de superestrutura estarão sempre em posições do espaço recíproco proibidas para os picos de Bragg do espalhamento de carga. Quando encontramos algum pico de superestrutura, alguns procedimentos são realizados para garantir que este pico tem origem magnética, entre elas: 1) Varredura em energia em torno da borda de absorção; 2) dependência da intensidade em função da temperatura, neste caso os picos de origem magnética devem ter intensidade zero quando a temperatura for maior que a temperatura de ordenamento magnético; 3) análise de polarização.

3.8 Difração magnética de nêutrons

Foram realizadas medidas de difração magnética de nêutrons com o objetivo de confirmar e determinar a estrutura magnética de compostos de Ce_2MIn_8 dopadas com Cd. As amostras foram medidas no instrumento BT-9 do *Center for Neutron Research* (NCNR) do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) em Gaithersburg-MD-EUA.

O NCNR é um reator de nêutrons usado para pesquisa, no qual os nêutrons são obtidos pela reação em cadeia espontânea da fissão do ^{235}U , o NCNR é considerado uma fonte de alto fluxo, que opera com potência de 20 MW com fluxo constante de 4×10^{14} nêutrons/s/cm². No interior do reator, os nêutrons térmicos são obtidos pela passagem dos nêutrons por um meio moderador, que no caso é água pesada, D_2O , depois os nêutrons chegam até as estações experimentais por meio de tubos que guiam o feixe e a partir daí são monocromatizados e focalizados de acordo com as necessidades.

O instrumento BT-9, que recebe nêutrons térmicos, é chamado de “*Triple Axis Spectrometer*”, ou “Espectrômetro de três eixos”, pois é constituído de três eixos principais que correspondem aos eixos de rotação do monocromador, da amostra e do analisador. Além destes três eixos principais, o instrumento ainda conta com outros elementos que são necessários para um espectrômetro eficiente, como filtros de energia, colimadores e detectores. O monocromador define a direção e a magnitude do momento do feixe incidente e o analisador faz um papel similar para o feixe final espalhado, ou seja, depois da amostra. A figura 3.11 mostra esquematicamente a posição dos três eixos de rotação.

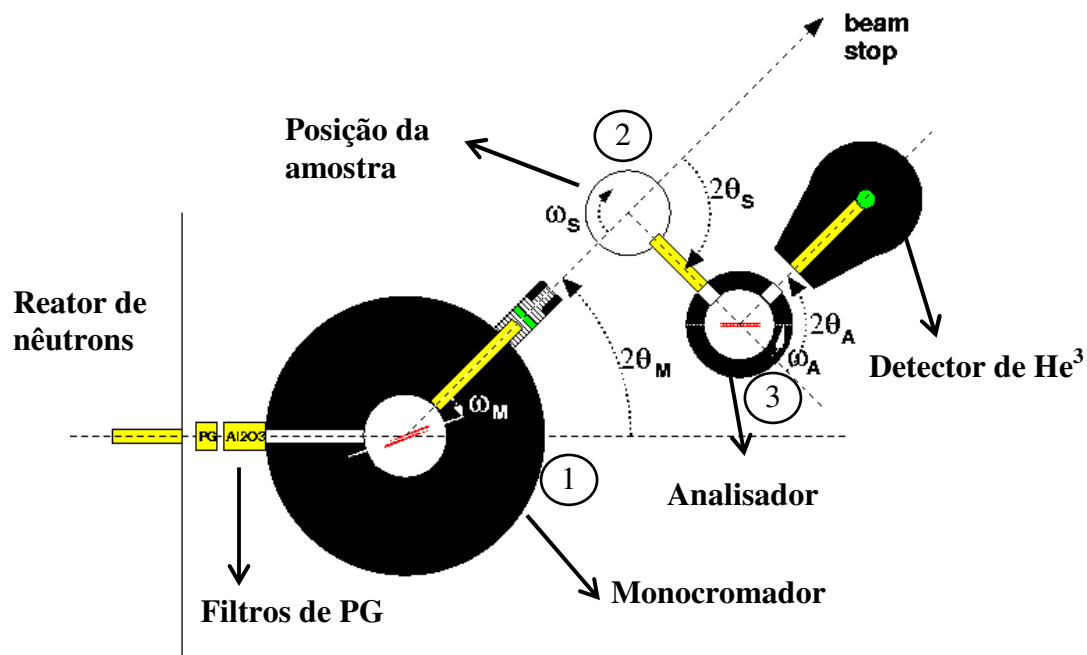


Figura 3.11: Esquema ilustrativo do instrumento BT-9 do NCNR com os três eixos de rotação, 1) do monocromador, 2) da amostra e 3) do analisador.

A energia do feixe de nêutrons incidente pode ser variada desde 5 até 200 meV através do monocromador de grafite pirolítico PG (002) ou do monocromador de germânio Ge (311), ambos com dimensão de $20 \times 20 \text{ cm}^2$. Antes do monocromador existem filtros de grafite pirolítico que são usados para evitar harmônicos de ordem superior. Após passar pelo monocromador, o feixe atinge a amostra que é montada sobre um difratômetro horizontal de quatro círculos. Depois de espalhado pela amostra o feixe atinge o sistema analisador, que é composto de um analisador de PG (002) e do sistema de detectores. Para garantir uma boa intensidade do feixe contada no detector, o instrumento conta com a utilização de quatro colimadores. Os colimadores são muito necessários em fontes de nêutrons, pois diferentemente de um feixe de raios-x produzido por uma fonte de luz síncrotron, onde o feixe é altamente colimado, o feixe térmico de uma fonte de nêutrons sai do reator em todas as direções. O controle da divergência horizontal do feixe de nêutrons é alcançado através de colimadores do tipo Soller⁶⁵, os quais consistem de placas paralelas de um material absorvedor de comprimento L e altura h separados por uma distância a . Nesse caso a função de transmissão ideal é triangular com a FWHM de $\alpha = a/L$ na horizontal e $\beta = h/L$ na vertical, onde α e β são dados em miliradianos. No instrumento BT-9, os colimadores estão colocados antes e depois do

monocromador, e antes e depois do analisador. Nos nossos experimentos a configuração usada para estes quatro colimadores foi respectivamente de 40-47-40-80, onde estes valores significam a abertura angular em miliradianos na horizontal e as placas eram feitas do material Cádmio (Cd).

Para os experimentos realizados no instrumento BT-9 a energia incidente dos nêutrons foi de 35 meV selecionada pelo monocromador de PG (002). Escolhemos esta energia para minimizar efeitos de absorção dos nêutrons pela amostra. As amostras tinham tamanhos de aproximadamente $5 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ e foram resfriadas num criostato tipo “ILL *Orange cryostat*” com temperatura de base de 1.7 K. A metodologia usada para a determinação da estrutura magnética é muito parecida com a usada no caso da difração magnética de raios-x. As amostras que foram primeiramente orientadas pelo método de Laue⁶⁴ foram montadas no criostato com a direção [110] paralela à direção de incidência do feixe de nêutrons, desta maneira garantimos o plano composto pelas direções [001] e [110] como contido no plano de difração. Ainda em temperatura ambiente a amostra é alinhada utilizando-se as reflexões (005) e (220). Estes valores são então inseridos no programa junto com os parâmetros de rede e estrutura cristalográfica. O programa de comando do instrumento BT-9 é o ICP (*Instrument Control Program*)⁶⁶ que não calcula uma matriz de orientação, mas que é capaz de determinar as posições dos picos magnéticos se estes estiverem contidos no plano de difração. Após o alinhamento inicial, baixamos a temperatura para $\sim 2 \text{ K}$ e depois de um rápido alinhamento começamos a busca pelas difrações magnéticas. Quando um pico magnético é encontrado em uma posição proibida para a difração dos picos nucleares, o teste que se faz é a medida da intensidade em função da temperatura, para verificação da origem magnética desta reflexão.

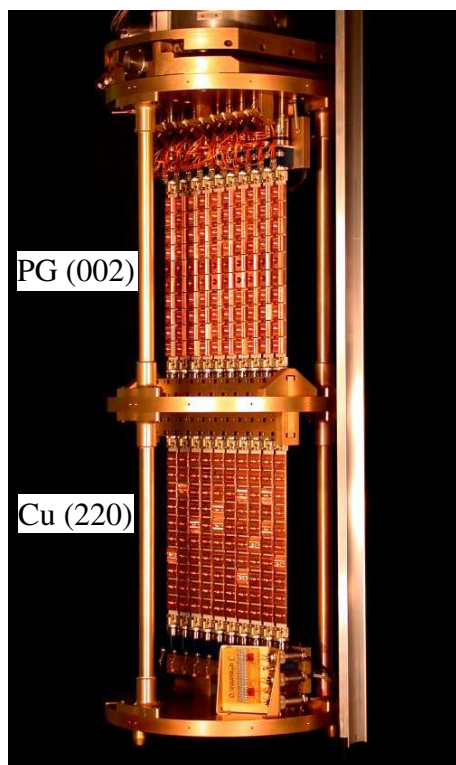
3.9 Espalhamento inelástico de nêutrons

As medidas de espalhamento inelástico de nêutrons (INS) foram realizadas no instrumento BT-7 do *Center for Neutron Research* (NCNR) do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) em Gaithersburg-MD-EUA, com o objetivo de estudar os efeitos de campo cristalino (CEF), para os compostos da família Ce_2MIn_8 ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$).

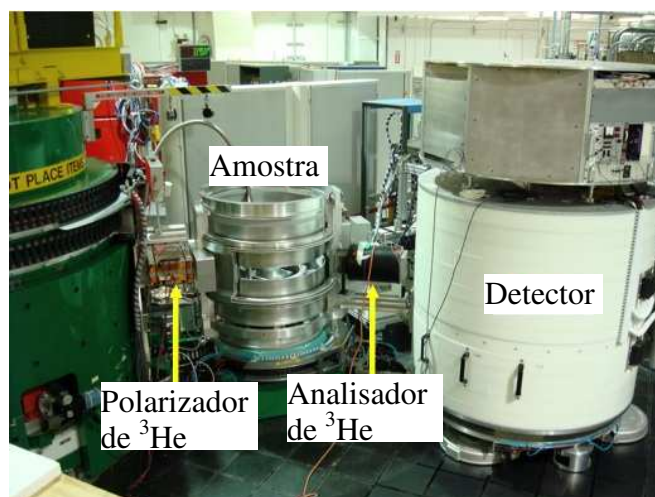
O instrumento BT-7 é chamado de “*Double Focusing Triple Axis Spectrometer*”, ou “Espectrômetro de três eixos com dupla focalização”, pois é também constituído de três eixos principais que correspondem aos eixos de rotação do monocromador, da amostra e do analisador. O funcionamento do instrumento BT-7 é muito parecido com o funcionamento do instrumento BT-9 descrito acima, com a diferença que para ganhar intensidade o BT-7 possui dois monocromadores um de PG (002) e outro de Cu (220) ambos com dimensão de $20 \times 20 \text{ cm}^2$ com dupla focalização com os quais a energia pode variar de 5 até 500 meV. Além dos três eixos principais, o instrumento também conta com outros elementos que são necessários para um espectrômetro eficiente, como filtros de energia, colimadores e detectores.

Ambos os monocromadores são constituídos de 100 cristais individuais alinhados em 10 colunas por 10 linhas, cada um individualmente motorizado de modo a permitir a máxima performance de focalização do feixe de nêutrons na posição da amostra. A figura 3.12 mostra a foto a) dos dois monocromadores e b) do instrumento todo, com seus elementos.

Para os experimentos de INS, foram preparadas 12 g de amostra (monocristais triturados) em um porta-amostra de superfície plana de modo que a amostra ficou espalhada quase uniformemente numa superfície de $5 \times 3 \text{ cm}^2$ e ~2 mm de espessura. A amostra foi resfriada utilizando-se um criostato com circuito fechado de He, porém com abertura superior para entrada da amostra, com temperatura base de 2 K. Neste criostato o gás He também é usado como gás de troca, porém existe a opção de bombear o gás, pois em certas situações o He pode interferir no resultado obtido. Os experimentos foram realizados variando-se a energia do feixe incidente de 2 meV até 40 meV, mantendo a energia final fixa em $E_f = 14.7 \text{ meV}$ para diferentes temperaturas (T) e diferentes vetores do espaço recíproco (Q). Variando-se a energia do feixe incidente pode-se promover estados excitados dentro do material, o que seria detectado com o aparecimento de picos no espectro da intensidade em função da energia.



(a)



(b)

Figura 3.12: Fotos do instrumento BT-7 do NCNR, a) Monocromadores de PG (002) e Cu (220) e b) esquema mostrando a posição do polarizador de ^3He (que não foi usado para nossas medidas) da amostra, do analisador de ^3He e do detector.

Capítulo 4 - Resultados e Análises dos compostos de Ce_2MIn_8 ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) dopados

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos para as famílias de compostos Ce_2MIn_8 ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) dopados com Cd, Sn e Ga. Serão mostrados os resultados das caracterizações experimentais por difração de pó de raios-x, as propriedades termodinâmicas, magnéticas e de transporte elétrico. Para a família Ce_2MIn_8 dopada com Cd, dois compostos tiveram suas estruturas magnéticas determinadas por espalhamento magnético de raios-x ou nêutrons.

Serão discutidos os efeitos das diferentes dopagens no sítio do In para os compostos de Ce_2MIn_8 e suas relações com a dimensionalidade, efeitos de campo cristalino e mudança de estrutura eletrônica nesses compostos. Os diagramas de fases obtidos e a evolução das propriedades físicas encontradas na série dos 218 serão comparados com os resultados publicados para os compostos 115.

Medidas de difração de pó de raios-x foram feitas para as amostras de $\text{Ce}_2(\text{Rh}, \text{Ir})\text{In}_{8-x}(\text{Cd}, \text{Sn}, \text{Ga})_x$ usando um difratômetro comercial *Rigaku* na geometria Bragg-Bretano com tubo de Cu, em colaboração com o Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-x do IFGW-UNICAMP. O objetivo foi a confirmação da fase tetragonal 218 e determinação dos parâmetros de rede em função da concentração de Cd. O refinamento foi feito utilizando o método de Rietveld, e o programa GSAS. A figura 4.1 mostra um exemplo de refinamento feito para o composto de Ce_2RhIn_8 dopado com $x = 2.6\%$ de Cd.

O refinamento para essa amostra (que exemplifica o comportamento encontrado na série) confirmou a fase tetragonal $P4/mmm$ e os parâmetros de rede foram calculados como valendo $a = 4.664(5) \text{ \AA}$ e $c = 12.23(1) \text{ \AA}$. Comparando estes valores com o composto puro Ce_2RhIn_8 que tem $a_{\text{puro, Rh}} = 4.667(5)$ e $c_{\text{puro, Rh}} = 12.24(1)^{67}$ vemos que a

variação do parâmetro de rede está dentro do erro experimental, ou seja a dopagem com Cd não está variando de forma significativa o parâmetro de rede da célula unitária. Este resultado era esperado uma vez que tanto o Cd quanto o Sn estão próximos ao In (na mesma linha) na tabela periódica, portanto os átomos possuem tamanhos parecidos.

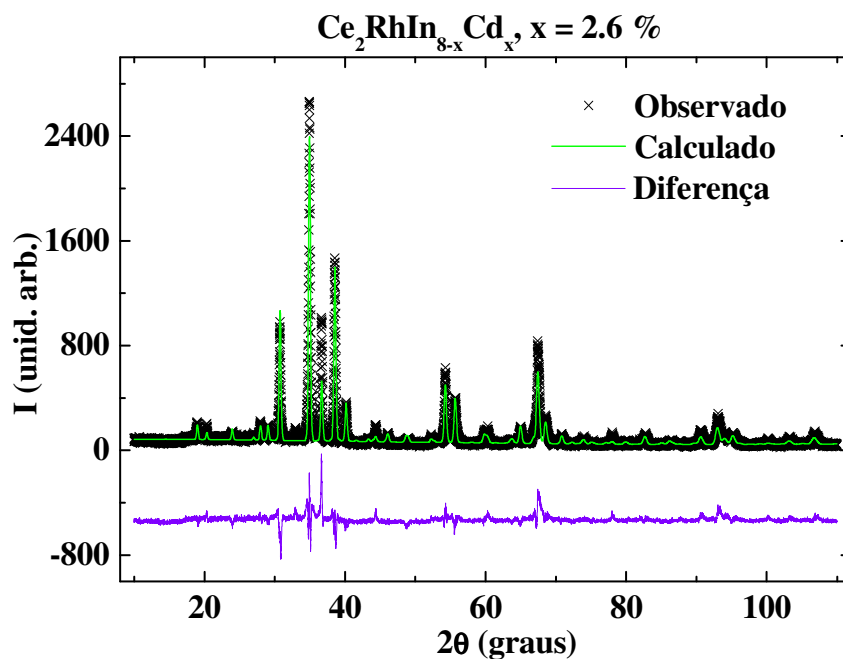


Figura 4.1: Difratograma do Ce_2RhIn_8 dopado com $x = 2.6 \%$ de Cd, mostrando os dados observados experimentalmente, o cálculo através do refinamento Rietveld e a diferença.

Análises similares foram realizadas para todos os compostos da série. Para todas as amostras ficou confirmada a fase tetragonal $P4/mmm$ (123) e para as séries $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ e $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_{8-x}\text{Cd}_x$ não foi encontrada variação significativa do parâmetro de rede em função da concentração de Cd. Para a série $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ os valores do parâmetro de rede não variam consideravelmente, porém notou-se uma tendência de evolução em função da concentração de Cd. Observou-se, por exemplo, que $a = 4.668(5) \text{ \AA}$ e $c = 12.19(1) \text{ \AA}$ para $x = 0.2 \%$ de Cd, $a = 4.672(5) \text{ \AA}$ e $c = 12.19(1) \text{ \AA}$ para $x = 2.6 \%$ e $a = 4.676(5) \text{ \AA}$ e $c = 12.20(1) \text{ \AA}$ para $x = 3.5 \%$, sendo que o parâmetro de rede do composto puro vale: $a_{\text{puro, Ir}} = 4.689(5) \text{ \AA}$ e $c_{\text{puro, Ir}} = 12.195(1) \text{ \AA}$. Dos resultados observa-se que apesar das variações observadas estarem dentro do erro experimental há uma tendência sistemática de aumento dos parâmetros de rede em função da concentração de

Cd. Este comportamento está sendo melhor analisado e medidas de raios-x de alta resolução serão realizadas.

Os compostos dopados com Sn também não apresentaram variação significativa do parâmetro de rede em relação aos compostos puros, por exemplo, para $x = 0.9$ % de Sn os valores encontrados foram: $a = 4.670(5)$ Å e $c = 12.24(1)$ Å, para $M = \text{Rh}$; e $a = 6.679(5)$ Å e $c = 12.17(2)$ Å para $M = \text{Ir}$.

Para os compostos dopados com Ga os parâmetros de rede encontrados para a amostra com $x = 0.5$ % foram: $a = 4.664$ Å e $c = 12.21$ (1) Å. O átomo de Ga, na tabela periódica, está situado acima do In, na mesma coluna, portanto o fato do parâmetro de rede dos compostos dopados diminuir levemente é esperado pela maior diferença de tamanho entre os dois átomos (sendo o Ga bem menor que o In).

4.1 Sistema Ce_2MIn_8 ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) dopado com Cd

Os monocristais estudados neste trabalho foram crescidos pela técnica de fluxo metálico com excesso de In como descrito no Capítulo 3. As seguintes concentrações molares de Cd (para 15 mols de In) foram usadas durante o crescimento das amostras:

- 1) $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x \rightarrow 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0$ e 7.0 ;
- 2) $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x \rightarrow 0.5, 1.0, 3.0$ e 4.0 ;
- 3) $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_{8-x}\text{Cd}_x \rightarrow 0.5, 1.0, 2.0$ e 3.0 ;

Para obtermos a concentração real de Cd nas amostras, foram realizados, por colaboradores, estudos de “*Neutron prompt gamma activation analysis*” no instrumento NG7 do NIST *Center for Neutron Research*, Gaithersburg-EUA, em nossos monocristais. Essa determinação é feita através do cálculo da razão Cd/In observada nos espectros da intensidade em função da energia dos raios- γ espalhados pela amostra após a incidência de um feixe de nêutrons. O gráfico da figura 4.2 mostra os resultados obtidos da razão real de Cd/In observada em alguns dos compostos em função da razão molar nominal de Cd/In usada durante o crescimento das amostras, sendo a concentração molar de Cd dada acima e a quantidade de In fixa em 15 moles.

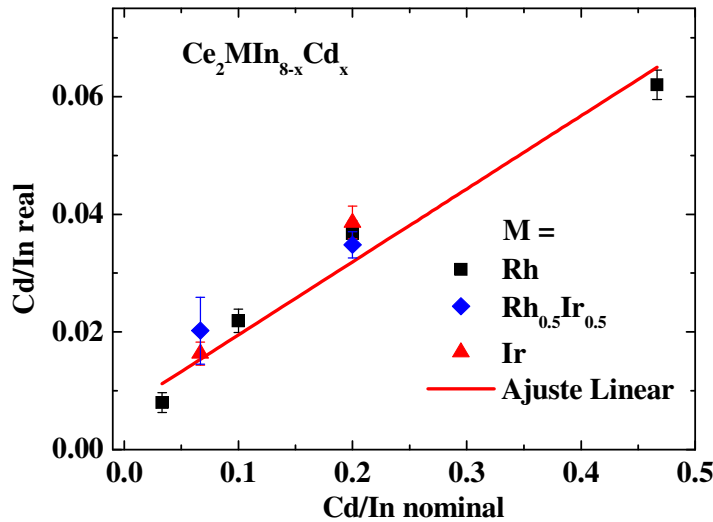


Figura 4.2: Gráfico da razão real de Cd/In observada experimentalmente em função da razão nominal usada para crescer as amostras.

O ajuste linear mostrado no gráfico da figura 4.2 revelou que aproximadamente 13% da razão nominal de Cd/In usada no crescimento das amostras é incorporada no composto final. A partir destes resultados usaremos os valores de 13% da razão nominal Cd/In como o valor da concentração de Cd que será mostrada nos gráficos e discussões deste capítulo. Por exemplo, para a amostra com concentração nominal molar de Cd igual 7,0, a concentração real será igual a $13 \times \frac{7}{15} \approx 6\%$, o que para um composto com 8 In na fórmula unitária seria equivalente a um $x = 0.48$, o que resultaria na fórmula $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{7.52}\text{Cd}_{0.48}$.

Abaixo iniciaremos a apresentação/discussão dos resultados obtidos para os compostos de Ce_2RhIn_8 dopados com Cd.

4.1.1 Série $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$

As dependências da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ em função da temperatura para as amostras de $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ com concentrações de 0, 0.4 e 2.6 % de Cd estão mostradas na figura 4.3. As medidas foram realizadas no equipamento MPMS-SQUID (como descritas na seção 3.3) com um campo magnético de 1 kOe aplicado

paralelamente, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicularmente, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo- c .

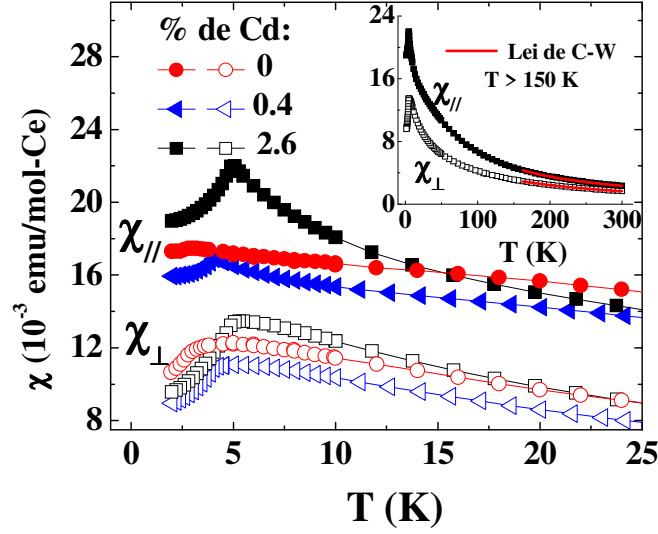


Figura 4.3: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para baixas- T , do $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$, obtido para um campo magnético aplicado de 1 kOe na direção paralela, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicular, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo- c , para amostras com concentração de 0, 0.4 e 2.6 % de Cd. O *inset* mostra o valor da susceptibilidade magnética para T de 2 – 300 K para a amostra com 2.6 % de Cd e a região na qual o ajuste utilizando a Lei de Curie-Weiss (C-W) foi realizado.

Os resultados mostrados na figura 4.3 mostram ordenamento AFM para $T_N < 5.0$ K para a amostra com $x = 2.6$ % e $T_N < 4.0$ K para $x = 0.4$ % de Cd. Comparando com o resultado obtido para a amostra pura (sem Cd) que apresenta ordenamento para temperaturas abaixo de ~ 3 K, observamos uma evolução da temperatura de ordenamento magnético para valores maiores de T em função da concentração de Cd. O *inset* da figura 4.3 mostra o comportamento da susceptibilidade magnética para a amostra com $x = 0.026$ de Cd em todo o intervalo de temperatura no qual as medidas foram realizadas, de 2.0 - 300 K. Para todas as amostras desta série ajustes usando a Lei de Curie-Weiss foram feitos para $T > 150$ K dos quais obtivemos, para a média policristalina, os valores da temperatura de Curie-Weiss e do momento efetivo de íon de Ce^{3+} em altas temperaturas (figura 4.4). Sendo a média policristalina é dada por: $\chi_{media} = (\chi_{//} + 2 * \chi_{\perp}) / 3$. Para estas amostras, a susceptibilidade é maior quando o campo magnético é aplicado ao longo do eixo- c o que está de acordo com o que foi visto para outros compostos da família

$R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$ ($M = \text{Co, Rh, Ir; } m=1,2; n=0,1; R = \text{terra-rara}$)^{44,68,69}. A susceptibilidade anisotrópica e a razão $\chi_{//} / \chi_{\perp}$ tomada em T_N são basicamente determinadas pelos efeitos de campo cristalino tetragonal³⁶. Essa razão permanece praticamente constante em função da concentração de Cd valendo, por exemplo, 1.6 e 1.5 respectivamente para as amostras contendo 0.4 e 2.6 % de Cd.

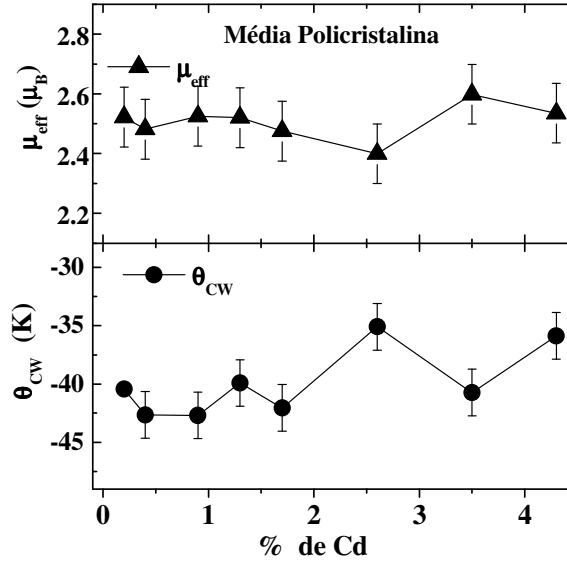


Figura 4.4: Resultados dos valores de θ_{CW} e μ_{eff} em altas-T obtidos dos ajustes usando a Lei de C-W para a média policristalina dos compostos de Ce_2RhIn_8 dopados com Cd.

Os resultados da figura 4.4 mostram que ambos os parâmetros obtidos dos ajustes da Lei de C-W não variam significativamente em função da concentração de Cd ao longo da série. O valor do momento efetivo μ_{eff} é da ordem de $2.5 \mu_B$, valor próximo ao esperado para o Ce que é $2.54\mu_B$ ⁷⁰.

As evoluções do calor específico magnético (elétrons 4f) C_{mag} dividido pela temperatura em função da temperatura para o aumento da concentração de Cd para os compostos de Ce_2RhIn_8 (Rh218) puro e dopados estão representados na figura 4.5. As medidas foram realizadas no equipamento PPMS descrito na seção 3.4. Para se obter o calor específico magnético a contribuição do calor específico da rede (fônons), C_{rede} , foi estimada através do calor específico do composto não magnético La_2RhIn_8 e subtraído do valor total C_T do calor específico de cada composto. Este procedimento está mostrado no *inset* da figura 4.5a. A partir do valor do calor específico magnético foram calculados os

valores da entropia magnética (através do cálculo da área sob a curva) em função da temperatura para cada um dos compostos mostrados na figura 4.5a e apresentados na figura 4.5b em unidades de $R\ln 2$.

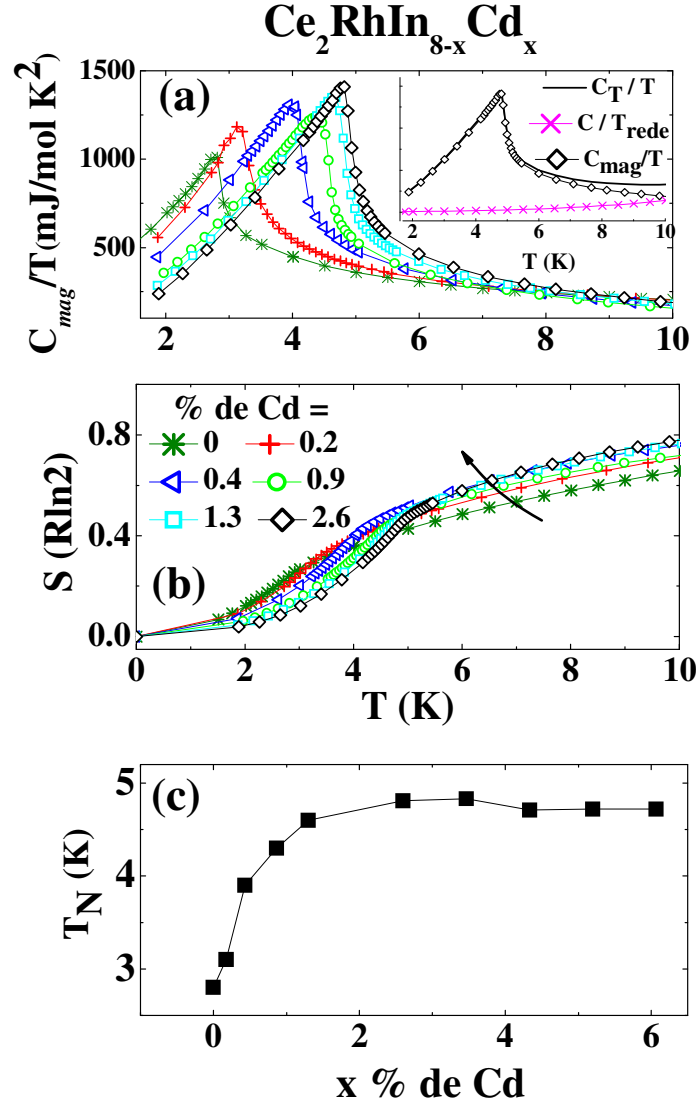


Figura 4.5: a) Calor específico magnético dividido pela temperatura em função da temperatura para a série $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ para diversas concentrações de Cd. b) Cálculo da entropia magnética obtida das curvas de C_{mag}/T vs T . c) Valor da temperatura de Néel em função da concentração de Cd obtida das curvas de C_{mag}/T vs T . O inset do painel a) mostra o cálculo do calor específico magnético para a amostra com $x = 2.6$ % de Cd.

Os resultados da figura 4.5a mostram que as curvas de calor específico magnético apresentam picos referentes à transição de fase para um estado ordenado antiferromagnético, caracterizando a T_N de cada composto. Pode-se observar a evolução

do valor de T_N para valores maiores de T em função do aumento da concentração de Cd. É interessante notar que as curvas mantêm aproximadamente a mesma largura de transição para todas as dopagens, mostrando a qualidade dos monocristais. O fato da transição ter uma largura a meia altura menor que 1 K, mostra que não existe distribuição de diferentes concentrações de Cd no cristal. A evolução da entropia magnética (figura 4.5b) mostra que a entropia recuperada após a transição de fase tem uma pequena tendência de aumentar em função da concentração de Cd. Analisando os extremos, observamos que a entropia recuperada para $x = 0$ % de Cd vale $0.65 R \ln 2$ em 10 K e para $x = 2.6$ % vale $0.75 R \ln 2$ na mesma temperatura. Além disso, outro resultado interessante é o fato de que a entropia até 10 K não recupera o valor esperado para um dubleto no estado fundamental, ou seja, $1 R \ln 2$, sugerindo que o sistema possui momentos parcialmente compensados devido ao efeito Kondo.

A figura 4.5c resume os resultados obtidos com as medidas de calor específico e mostra o diagrama de fase da evolução da T_N em função da concentração de Cd para a série $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$. O resultado encontrado mostra que o aumento da concentração de Cd aumenta o valor da temperatura de ordenamento, sugerindo que o Cd está favorecendo o AFM nestes compostos. Foi possível levar o sistema de um valor de ordenamento de 2.8 K para o composto puro, até um máximo de 4.8 K para $x = 2.6$ % de Cd. Nota-se que para concentrações maiores, ocorre uma saturação destes valores, com uma pequena queda de $T_N = 4.8$ K para ~ 4.7 K, isso mostra que apesar da concentração de Cd aumentar (como sugerido pelos resultados da fig. 4.2) isso não modifica mais o valor da T_N .

As dependências da resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura para amostras com concentrações de 0 (pura), 0.4 e 2.6 % está apresentada na figura 4.6a. O gráfico mostra o valor de $\rho(T)$ para a região de baixas temperaturas, na qual fica clara a presença de *kinks* (mudança de inclinação na curva) referentes ao ordenamento magnético (T_N). A seta tracejada na figura 4.6a ilustra essa anomalia para a amostra com $x = 0.4$ % de Cd. Os valores de T_N encontrados com as medidas de resistividade elétrica concordam muito bem com os valores obtidos pela técnica de calor específico. O *inset* da figura 4.5a mostra o valor de $\rho(T)$ para todo o intervalo de temperatura, de 2.0 – 300 K, para o composto com $x = 2.6$ % de Cd. Nesta curva é possível observar claramente o

valor do máximo da resistividade que ocorre para uma temperatura que denominamos T_{MAX} . O valor de T_{MAX} para todos os compostos da série é mostrado em função da concentração de Cd na figura 4.6b.

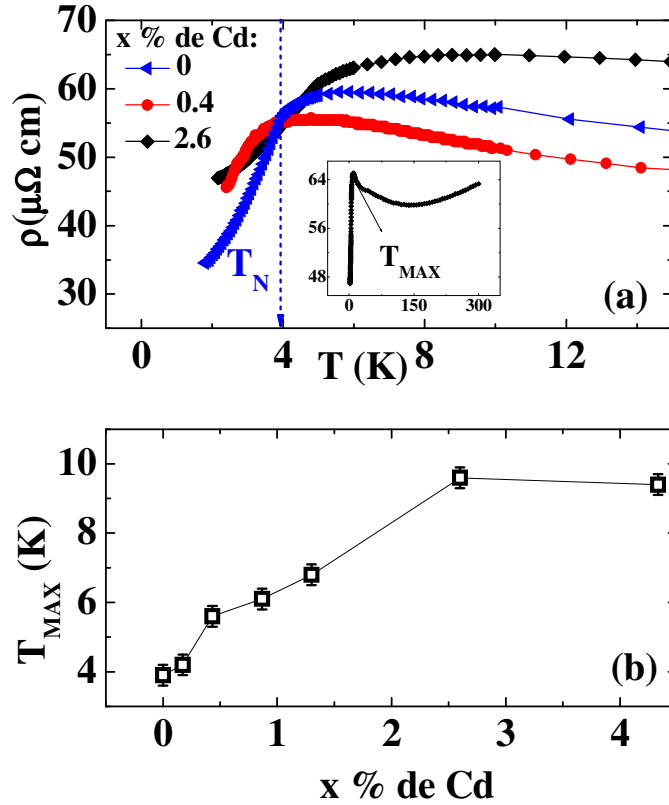


Figura 4.6: a) Resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura para baixas- T , para compostos de Ce_2RhIn_8 puro e dopados com Cd. A seta tracejada aponta para o *kink* referente à T_N . O *inset* mostra $\rho(T)$ para o intervalo de 2.0 – 300 K e aponta para o máximo da curva de ρ vs T , T_{MAX} . b) T_{MAX} em função da concentração de Cd.

A resistividade destes compostos em temperatura ambiente está entre 40 – 80 $\mu\Omega\text{cm}$ e o comportamento da curva em altas- T apresenta um comportamento metálico fraco até $T \sim 150$ K. A partir desta região a resistividade começa a aumentar até alcançar um valor máximo (como mostrado no *inset* da figura 4.6b) para $T_{MAX} \sim 5.0 - 10$ K. Para temperaturas menores que T_{MAX} , o valor da resistividade diminui como mostrado na figura 4.6a. Esse comportamento em função da temperatura desde 300 até 2.0 K é um comportamento típico de um férmion pesado, com um mínimo que pode ser entendido como a região na qual o efeito Kondo começa a ocorrer, ou seja, os íons passam a ser

parcialmente blindados e a se tornar fortes centros espalhadores de elétrons. Isto segue até um máximo a uma temperatura de *crossover* (mudança de comportamento) T_{MAX} a partir da qual o espalhamento eletrônico passa a ser coerente e por isso o valor da resistividade decresce.

O aspecto mais interessante encontrado nos resultados das curvas de ρ vs T da Fig. 4.6a é a evolução do valor do máximo em função da dopagem. De acordo com o modelo de Doniach¹ discutido na introdução deste trabalho, quando um parâmetro externo (no caso a dopagem) está favorecendo o ordenamento magnético (favorecendo as interações RKKY), ele supostamente deveria estar enfraquecendo o efeito Kondo. Como o valor do máximo das curvas de ρ vs T é um parâmetro determinado principalmente pelas interações do efeito Kondo, se a dopagem com Cd está favorecendo o AFM, então a curva de T_{MAX} vs x % de Cd deveria decrescer em função da concentração e não aumentar. Este resultado sugere que outro efeito microscópico está competindo com as interações RKKY e o efeito Kondo, e neste caso acreditamos que podem ser os efeitos de campo cristalino os responsáveis pelo comportamento da curva de T_{MAX} em função da dopagem de Cd. Uma possível explicação é que ao dopar o composto com Cd, estamos de alguma maneira perturbando a distribuição de cargas ao redor dos íons de Ce^{3+} e isso está modificando os parâmetros de campo cristalino e consequentemente afetando a separação entre os níveis de energia do múltiplo $J = 5/2$. A mudança na separação entre os níveis de energia pode influenciar no valor do máximo das curvas de resistividade^{71,72,73}.

Para entendermos com maiores detalhes os mecanismos microscópicos que afetam o comportamento de T_{MAX} , foram realizados experimentos de resistividade para diferentes pressões hidrostáticas aplicadas em uma amostra selecionada de Ce_2RhIn_8 dopada com Cd ($x = 0.4$ %). Estas medidas foram feitas com a célula de pressão do tipo pistão de Cu-Be discutida no capítulo 3 e que atinge uma pressão máxima de 15 kbar. Uma amostra de chumbo foi usada como manômetro e o líquido usado como meio pressurizador foi *Fluorinert*. Os resultados obtidos para $\rho(T)$ em função da temperatura para as pressões de 0, 3, 5, 8, 13 e 15 kbar estão mostrados na figura 4.7 para a) o intervalo de T de 2.0 – 300 K e b) detalhe do comportamento em baixas- T .

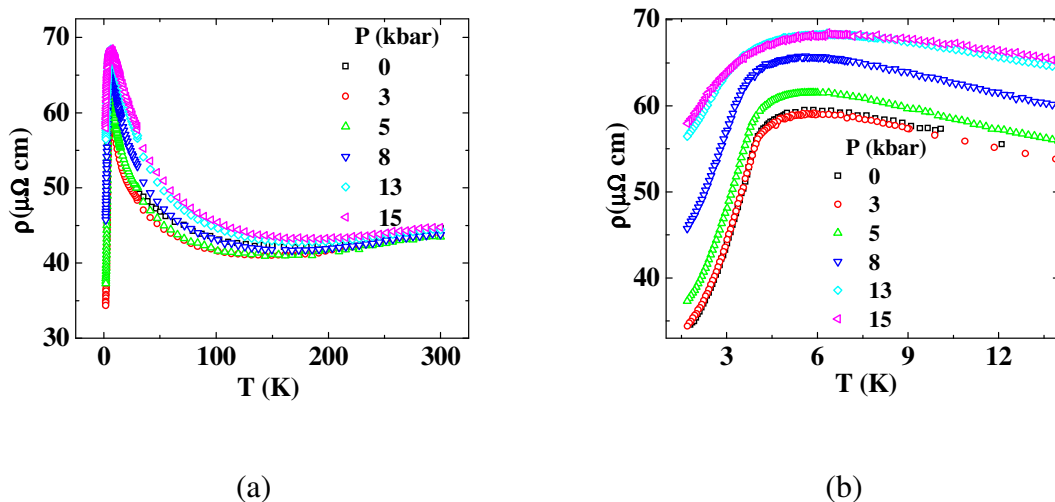


Figura 4.7: a) Resistividade em função da temperatura para diferentes pressões hidrostáticas aplicadas na amostra de Ce_2RhIn_8 dopada com 0.4 % de Cd . Em b) o detalhe das curvas em baixas temperaturas.

Os valores de T_N e T_{MAX} obtidos das curvas de ρ vs T da figura 4.7 são apresentados na figura 4.8, traçados em função da pressão aplicada.

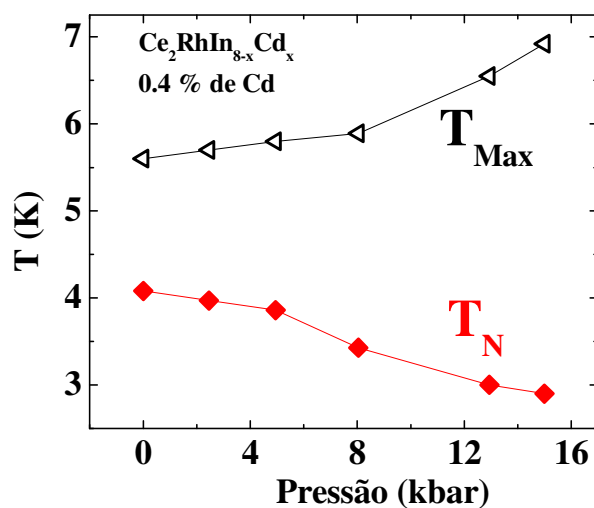


Figura 4.8: T_N (diamantes) e T_{MAX} (triângulos) obtidos das curvas de resistividade em função da temperatura para diferentes pressões aplicadas para a amostra de Ce_2RhIn_8 dopada com $x = 0.4$ % de Cd.

O resultado obtido no experimento com aplicação de pressão hidrostática na amostra de Rh218 dopada com Cd com $x = 0.4$ % mostra que a pressão está desfavorecendo o ordenamento magnético, como pode ser visto pelo comportamento da

curva de T_N em função da pressão (diamantes) da figura 4.8 que está decrescendo em função da pressão. O efeito de diminuição da T_N está associado a um aumento da compensação do momento magnético dos íons de Ce^{3+} , que enfraquece as interações RKKY. Esta tendência também está refletida no comportamento da curva de T_{MAX} (círculos) que aumenta em função da pressão, sugerindo o favorecimento do efeito Kondo. Este tipo de resultado também foi encontrado para os compostos da família de $CeMIn_5$ sob pressão, onde se observa que o ordenamento magnético é suprimido e que a pressão pode induzir o surgimento da SC na fronteira onde as interações magnéticas estão enfraquecidas^{7,18,74}. É importante ressaltar que a inclinação média $dT_N/dP \sim -0.06$ K/kbar obtida a partir dos da Fig.4.8 é menor que a obtida para o composto puro $dT_N/dP \sim -0.1$ K/kbar²⁶, o que está com acordo com a interpretação de que a dopagem de Cd desloca o composto para a região do diagrama de Doniach mais dominada pelas interações RKKY.

A próxima seção apresenta os resultados experimentais obtidos para os compostos de Ce_2IrIn_8 dopados com Cd.

4.1.2 Série $Ce_2IrIn_{8-x}Cd_x$

A figura 4.9 apresenta as dependências da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ em função da temperatura para as amostras $Ce_2IrIn_{8-x}Cd_x$ com concentrações de 0, 0.4 e 2.6 %. As medidas foram feitas no equipamento MPMS-SQUID (como descrito na seção 3.3) com um campo magnético de 1 kOe aplicado ao longo, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicularmente, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo-c.

Os resultados mostrados na figura 4.9 mostram o surgimento de um ordenamento para amostras dopadas de Ce_2IrIn_8 (Ir218), lembrando que este composto puro não possui ordem magnética de longo alcance e apresenta uma fase de vidro de spin com $T_g \sim 0.6$ K^{24,28}. Para $x = 0.4$ % de Cd as curvas de $\chi(T)$ não apresentam ordenamento magnético até $T = 2.0$ K. Para a amostra com concentração maior de Cd ($x = 2.6$ %) um ordenamento AFM aparece para $T_N < 3.9$ K. Comparando com o resultado da amostra dopada com $x = 2.6$ % observamos que o Cd está induzindo um ordenamento AFM também nos compostos de Ce_2IrIn_8 .

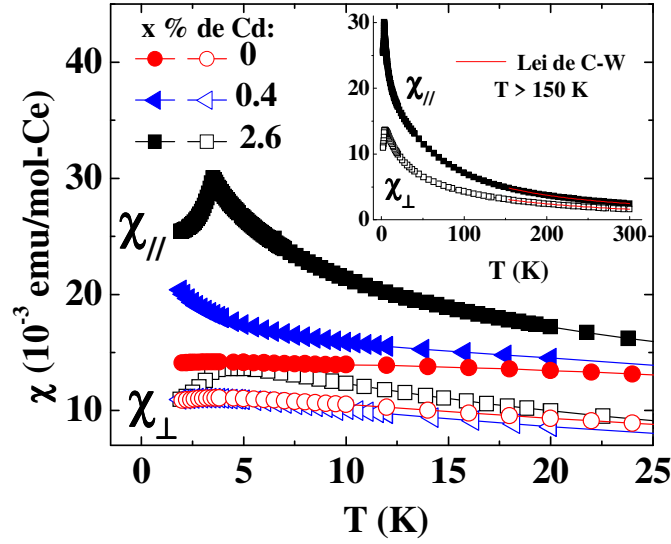


Figura 4.9: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para baixas-T do $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x$, obtido para um campo magnético aplicado de 1 kOe paralelamente, $\chi_{||}$ (símbolos fechados) e perpendicularmente, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo- c , para amostras com concentração de 0, 0.4 e 2.6 % de Cd. O *inset* mostra o valor da susceptibilidade magnética para T de 2.0 – 300 K para a amostra com 2.6 % de Cd e a região usada no ajuste de uma Lei de C-W.

O *inset* da figura 4.9 mostra o comportamento da susceptibilidade magnética para a amostra com $x = 2.6$ % de Cd em todo o intervalo de temperatura (2.0 - 300 K) e o ajuste da Lei de Curie-Weiss para $T > 150$ K dos quais obtivemos, para a média policristalina, os valores da temperatura de Curie-Weiss e do momento efetivo de Ce^{3+} em altas temperaturas. Para estas amostras o eixo de fácil magnetização também é o eixo- c (como para as amostras de $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$). Também observa-se que a susceptibilidade é anisotrópica e a razão $\chi_{||} / \chi_{\perp}$ tomada em T_N (que mostra anisotropia dos efeitos de campo cristalino tetragonal) aumentam com a concentração de Cd, valendo, por exemplo, 1.7 e 2.2 respectivamente para as amostras contendo 0.4 e 2.6 % de Cd. Esses valores são maiores que os valores encontrados para a série $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$, indicando que a dopagem de Cd aumenta a anisotropia de CEF nos cristais de Ir218.

As curvas de calor específico magnético (elétrons 4f) C_{mag} dividido pela temperatura em função da temperatura para o aumento da concentração de Cd para os compostos da série $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ estão apresentadas na figura 4.10a. As medidas foram realizadas no equipamento PPMS descrito na seção 3.4 e para algumas amostras o

sistema de ^3He foi usado para medir o calor específico para temperaturas até 300 mK. Para encontrarmos o calor específico magnético, o mesmo procedimento já descrito usado nos compostos de Rh218 foi utilizado, onde a contribuição do calor específico da rede (fônons), C_{rede} , foi estimado através do calor específico do composto não magnético La_2RhIn_8 e subtraído do valor total C_T do calor específico de cada composto, como mostrado no *inset* da figura 4.10a. A partir do valor do calor específico magnético foram calculados os valores da entropia magnética em função da temperatura para cada um dos compostos mostrados na figura 4.8a e apresentados na figura 4.10b em unidades de $R\ln 2$.

Os resultados mostram que as curvas de calor específico magnético apresentam anomalias referentes à transição de fase para um estado ordenado antiferromagnético, para concentrações a partir de 0.4 % de Cd. A amostra com $x = 0.2$ % não apresentou nenhuma transição de fase até 300 mK. Pode-se observar a evolução do valor de T_N em função do aumento da concentração de Cd, assim como o ocorrido para os compostos de Rh218 dopados com Cd (figura 4.5). A evolução da entropia magnética (figura 4.10b) mostra que a entropia recuperada após a transição de fase tem uma pequena tendência de aumentar em função da concentração de Cd, sendo esta tendência menor nas amostras de Ir218 que nas amostras de Rh218, ambas dopadas. Novamente a entropia em 10 K não recupera o valor esperado para um dubleto no estado fundamental, ou seja, $1 R\ln 2$, sugerindo que o sistema possui momentos parcialmente compensados devido ao efeito Kondo.

A figura 4.10c resume os resultados obtidos com as medidas de calor específico e mostra o diagrama de fase da evolução da T_N em função da concentração de Cd para a série $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x$. O resultado encontrado mostra que o aumento da concentração de Cd aumenta também nesta série o valor da temperatura de ordenamento, sugerindo novamente que o Cd está favorecendo o AFM nestes compostos. Foi possível levar o sistema desde o composto puro que não apresenta ordenamento (até 50 mK), até um máximo de 3.8 K para $x = 2.6$ % de Cd. Nota-se que para a concentração maior, ocorre a saturação destes valores, com uma pequena queda de $T_N = 3.8$ K para ~ 3.7 K. É importante ressaltar que o composto puro Ce_2IrIn_8 apresenta um comportamento tipo vidro de spin devido a presença de desordem, e a dopagem adicional de Cd que

supostamente tende a aumentar a desordem acaba induzindo o aparecimento de um ordenamento AFM de longo alcance.

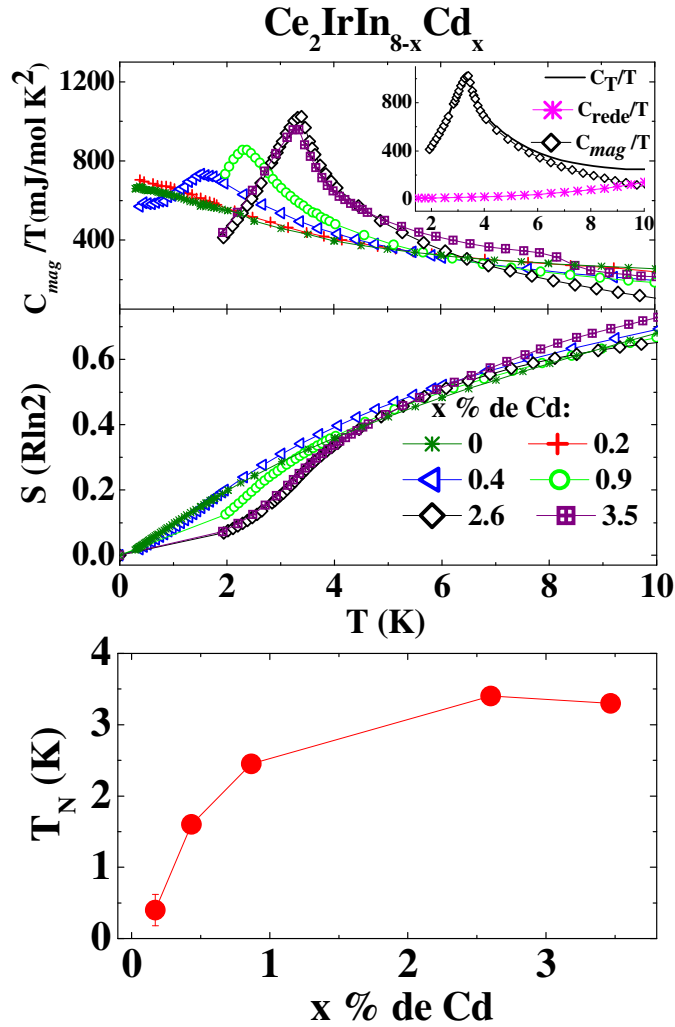


Figura 4.10: a) Calor específico eletrônico dividido pela temperatura em função de T para a série $Ce_2IrIn_{8-x}Cd_x$ para diversas concentrações de Cd. b) Entropia magnética correspondente obtida das curvas de C_{mag}/T vs T . c) Valor da temperatura de Néel em função da concentração de Cd obtida das curvas de C_{mag}/T vs T . O *inset* do painel a) mostra o cálculo do calor específico eletrônico para a amostra com $x = 2.6$ % de Cd.

As curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura para algumas amostras de $Ce_2IrIn_{8-x}Cd_x$ com concentrações de 0 (círculos), 0.9 (quadrados) e 2.6 % (diamantes) estão apresentadas na figura 4.11a. O gráfico mostra o valor de $\rho(T)$ para a região de baixas temperaturas, na qual fica clara a presença de um *kink* referente ao ordenamento magnético para a amostra com $x = 2.6$ % (seta tracejada na figura 4.11a),

sendo que a temperatura do *kink* totalmente de acordo com o valor obtido pelos outros métodos. A amostra com $x = 0.9$ % apesar de ordenar-se para $T_N \sim 2.5$ K, não apresenta uma anomalia em T_N na resistividade, possivelmente porque o ordenamento ainda não é de longo alcance. Um resultado similar foi encontrado para uma dopagem de 10 % de Co $\text{Ce}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_8$ ou até 25 % de Rh $\text{Ce}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{In}_8$ (vide Figura 1.6) onde um pico largo no calor específico foi associado a uma transição tipo *spin glass* confirmada por medidas de $\mu\text{SR}^{24,28}$. O *inset* da figura 4.11a mostra o valor de $\rho(T)$ para todo o intervalo de temperatura (2.0 – 300 K) para o composto com $x = 2.6$ % de Cd, onde podemos observar claramente o valor do máximo da resistividade em T_{MAX} . O valor de T_{MAX} para todos os compostos da série é mostrado em função da concentração de Cd na figura 4.11b.

A resistividade destes compostos em temperatura ambiente apresenta também valores entre 40 – 80 $\mu\Omega\text{cm}$ e uma curva em altas-T que tem um comportamento similar ao descrito para os compostos de Rh218, onde primeiramente observa-se uma dependência com a temperatura tipo-metal $T \sim 150$ K seguido de um máximo em baixas-T para valores $T \sim 5.0 - 10$ K (como mostrado no *inset* da figura 4.11a).

A figura 4.11b novamente apresenta o interessante efeito de aumento do valor de T_{MAX} em função da concentração de Cd, como o ocorrido para a série $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$. Também para os compostos de Ir218 dopados com Cd acreditamos que os efeitos de CEF são os responsáveis pelo comportamento distinto do esperado, de T_{MAX} em função da concentração, para um material tipo Kondo em um cenário onde o dopante está favorecendo o ordenamento magnético. Consequentemente o aumento da concentração de dopante deveria diminuir a T_K (e T_{max}) como resultado da diminuição local de portadores no sítio do Ce.

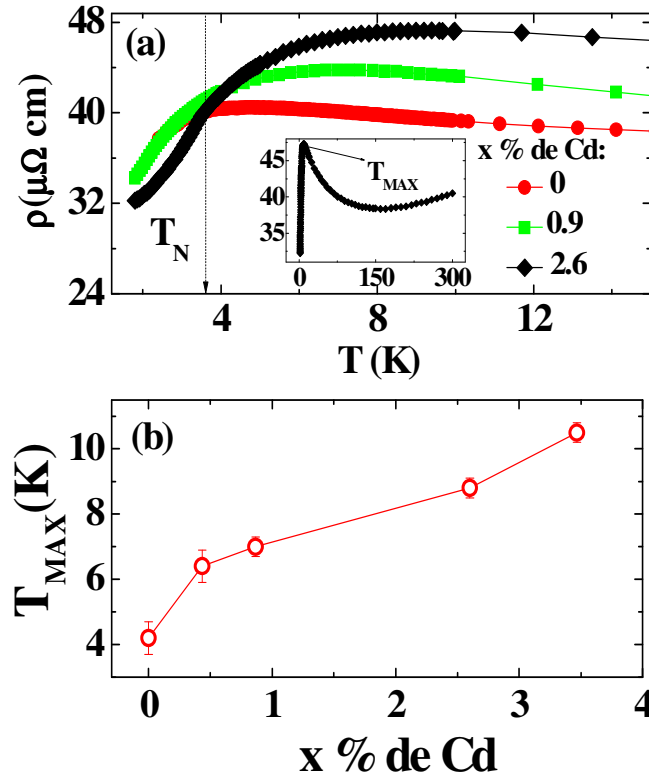


Figura 4.11: a) Resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura para baixas- T , para compostos de Ce_2IrIn_8 puro e dopados com Cd. A seta tracejada aponta para o *kink* referente à T_N . O *inset* mostra $\rho(T)$ para o intervalo de 2.0 – 300 K e aponta para o máximo da curva de ρ vs T , T_{MAX} . b) T_{MAX} em função da concentração de Cd.

Passamos agora para a apresentação dos resultados e análises obtidos para as amostras de $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_8$ dopadas com Cd.

4.1.3 Série $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_{8-x}\text{Cd}_x$

A figura 4.12 apresenta as dependências da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ em função da temperatura para as amostras de $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_8$ (RhIr218) dopadas com Cd com concentrações de 0.4 e 2.6 %. As medidas foram feitas no equipamento MPMS-SQUID (como descrito na seção 3.3) com um campo magnético de 1 kOe aplicado paralelamente, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicularmente, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo- c .

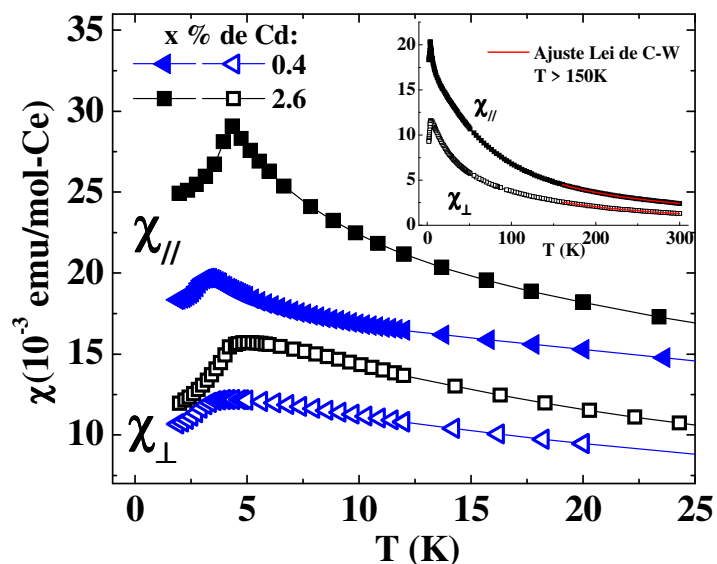


Figura 4.12: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para baixas-T do $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_{8-x}\text{Cd}_x$, obtido para um campo magnético aplicado de 1 kOe paralelamente, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicularmente, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo-c, para amostras com concentração de 0, 0.4 e 2.6 % de Cd. O *inset* mostra o valor da susceptibilidade magnética para T de 2.0 – 300 K para a amostra com 2.6 % de Cd e a região usada no ajuste de uma Lei de C-W.

A partir da análise das curvas mostradas na figura 4.10 observa-se que a susceptibilidade para esta série tem comportamento muito similar ao já visto para as séries de Rh218 e Ir218 dopados com Cd (Fig. 4.3 e 4.9). Também aqui o ordenamento magnético aparece bem marcado para $T < 4.5$ K para $x = 2.6$ % e $T < 4$ K para $x = 0.4$ %. O *inset* da figura 4.11 mostra o comportamento da susceptibilidade magnética para a amostra com $x = 2.6$ % de Cd para intervalo de temperatura de 2.0 - 300 K e o ajuste da Lei de Curie-Weiss para $T > 150$ K dos quais obtivemos, a partir da média policristalina, os valores da temperatura de Curie-Weiss e do momento efetivo do Ce^{3+} em altas temperaturas. Para os compostos desta série, os valores de θ_{CW} e μ_{eff} não variam significativamente dos valores encontrados para a série $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ mostrada na figura 4.4, por esta razão não serão apresentados neste trabalho. Para estas amostras o eixo de fácil magnetização é o eixo-c (como para os compostos $\text{Ce}_2(\text{Rh},\text{Ir})\text{In}_{8-x}\text{Cd}_x$). Também observa-se que a susceptibilidade é anisotrópica e a razão $\chi_{//} / \chi_{\perp}$ tomada cerca de T_N (que mostra anisotropia dos efeitos de campo cristalino tetragonal) vale, 1.86 e 1.62 respectivamente para as amostras contendo 0.4 e 2.6 % de Cd. Esses valores são

intermediários aos valores encontrados para as outras duas séries, ou seja ligeiramente maiores que os valores do Rh218 e um pouco menores que os valores encontrado para o Ir218.

Os resultados do calor específico magnético C_{mag} dividido pela temperatura em função da temperatura para os compostos $Ce_2Rh_{0.5}Ir_{0.5}In_{8-x}Cd_x$ estão representados na figura 4.13. As medidas foram realizadas no equipamento PPMS descrito na seção 3.4 e uma das medidas (para a amostra pura de $Ce_2Rh_{0.5}Ir_{0.5}In_8$) foi realizada no sistema de 3He do laboratório de Metais e Ligas do IFGW – UNICAMP. Para obtermos o calor específico magnético, realizamos o mesmo procedimento descrito anteriormente e ilustrado no *inset* da figura 4.13a. A partir do valor de C_{mag} foram calculados os valores da entropia magnética em função da temperatura para cada composto, estes resultados estão apresentados na figura 4.13b em unidades de $R\ln 2$.

As curvas apresentadas na Fig. 4.13a mostram a evolução da transição magnética em função da concentração de Cd desde o composto puro até uma dopagem de 2.6 % de Cd, onde se observa o aumento do valor da T_N desde 2.0 K até 4.2 K respectivamente. A amostra não dopada $Ce_2Rh_{0.5}Ir_{0.5}In_8$ apresenta coexistência com uma fase SC indicada pela flecha na fig. 4.11a que possui $T_C \sim 0.5$ K, a transição SC pode ser observada como um pequeno pico na curva do calor específico confirmando a SC volumétrica neste composto [ver figura 1.6]. A evolução da entropia magnética (Fig. 4.13b) mostra novamente uma tendência de aumento do valor de S magnético em função da concentração de Cd, além de novamente não recuperar, acima da T_N , o valor da entropia do dubleto ($1 R\ln 2$) sugerindo que este sistema também apresenta indicações de que os momentos magnéticos estão parcialmente compensados devido ao efeito Kondo

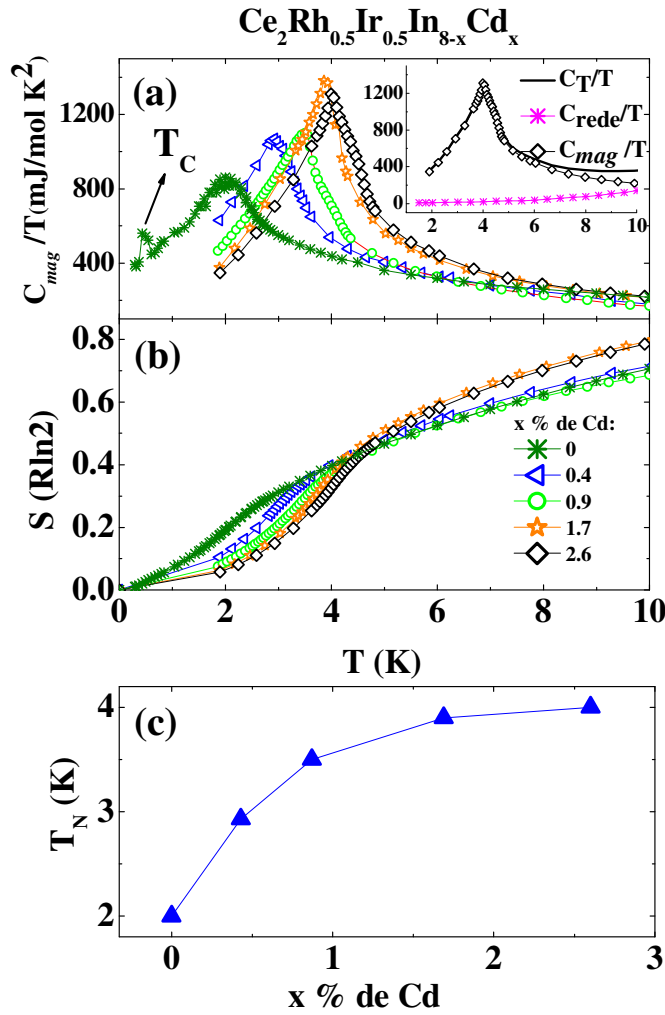


Figura 4.13: a) Calor específico eletrônico dividido pela temperatura em função de T para a série $\text{Ce}_2\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{In}_{8-x}\text{Cd}_x$ para diversas concentrações de Cd. b) Entropia magnética correspondente obtida das curvas de C_{mag}/T vs T . c) Valor da temperatura de Néel em função da concentração de Cd obtida das curvas de C_{mag}/T vs T . O inset do painel a) mostra o cálculo do calor específico eletrônico para a amostra com $x = 2.6$ % de Cd.

Na figura 4.13c está apresentado o diagrama de fase da série RhIr_{218} dopada com Cd, contendo os valores da T_N obtidas através das curvas de calor específico em função da quantidade de Cd no composto. O resultado encontrado mostra que o aumento da concentração de Cd aumenta, também nesta série, o valor da temperatura de ordenamento, sugerindo novamente que o Cd está favorecendo o AFM nestes compostos. Foi possível através da incorporação de Cd aumentar a temperatura de ordenamento de 2.0 K até 4.2 K para a amostra com $x = 2.6$ % de Cd. Não foi observado até a

concentração mais alta que obtivemos, a saturação nos valores da T_N , como para os casos dos compostos de Rh218 e Ir218 dopados com Cd.

As curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura para amostras com $x = 0, 0.4$ e 2.6 % de Cd dopando o sistema $Ce_2Rh_{0.5}Ir_{0.5}In_8$ estão apresentadas na figura 4.14a. O gráfico mostra o valor de $\rho(T)$ para a região de baixas temperaturas, e a seta tracejada aponta para o *kink* referente à temperatura de ordenamento magnético para a amostra com $x = 0.4$ %, sendo que este valor está totalmente de acordo com o valor obtido no experimento de calor específico. O *inset* mostra o valor de $\rho(T)$ para todo o intervalo de temperatura de $2.0 - 300$ K para o composto com $x = 2.6$ % de Cd, nesta curva a seta aponta para o valor do máximo da resistividade em T_{MAX} . O valor de T_{MAX} para todos os compostos da série é mostrado em função da concentração de Cd na figura 4.14b.

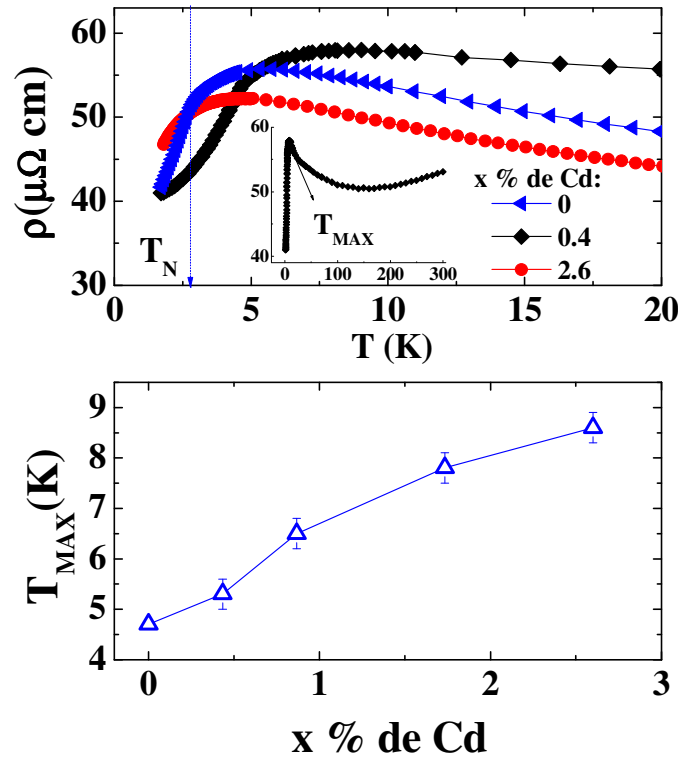


Figura 4.14: a) Resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura para baixas-T, para compostos de $Ce_2Rh_{0.5}Ir_{0.5}In_{8-x}Cd_x$. A seta tracejada aponta para o *kink* referente à T_N . O *inset* mostra $\rho(T)$ para o intervalo de $2.0 - 300$ K e aponta para o máximo da curva de ρ vs T . b) T_{MAX} em função da concentração de Cd.

A resistividade destes compostos em temperatura ambiente apresenta também valores entre 40 – 80 $\mu\Omega\text{cm}$ e sua dependência com a temperatura é similar ao descrito para os compostos de Rh218 e Ir218. Novamente T_{MAX} (*inset* da Fig. 4.14a) aumenta em função da concentração de Cd, como o ocorrido para a série $\text{Ce}_2(\text{Rh},\text{Ir})\text{In}_{8-x}\text{Cd}_x$. Também para este caso sugerimos que são os efeitos de CEF os responsáveis pelo comportamento não usual de T_{MAX} em função da concentração em um cenário onde o dopante está favorecendo o ordenamento magnético.

Abaixo apresentaremos a comparação dos resultados obtidos para as três séries de compostos Ce218 dopados com Cd e uma discussão das principais propriedades encontradas.

4.1.4 Resumo das propriedades macroscópicas da família $\text{Ce}_2\text{MIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ (M = Rh, Rh_{0.5}Ir_{0.5}, Ir)

Os gráficos da figura 4.15 resumem a evolução em função da concentração de Cd do valor da temperatura de Néel obtida das curvas de calor específico ($T_{\text{N,Cp}}$) e do valor do máximo das curvas de resistividade elétrica ($T_{\text{MAX,p}}$) para as três séries dopadas com Cd estudadas neste trabalho.

Observando os resultados apresentados na figura 4.15 podemos concluir que sistematicamente o Cd favorece o ordenamento AFM através do aumento da T_{N} para as três séries estudadas. Apesar dos compostos iniciais Ce_2RhIn_8 , Ce_2IrIn_8 e $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$ se situarem em regiões distintas do diagrama da Fig. 1.6a, com estados fundamentais diferentes, para os três casos a dopagem com Cd favorece o ordenamento magnético e aumenta o valor de T_{N} até a concentração de $x = 2.6 \%$. Este resultado também foi encontrado por Pham *et al*²¹ para a dopagem de Cd nos compostos CeMIn_5 (M = Co, Rh, Ir), mostrados anteriormente na figura 1.5 e novamente na Fig. 4.15a. O comportamento encontrado para os Ce115 dopados com Cd foi interpretado como o resultado de um decréscimo local da densidade de estados eletrônica sentida pelos íons de Ce^{3+} que está favorecendo o AFM nestes materiais. Os resultados encontrados para os compostos de Ce218 dopados com Cd reforçam esta interpretação e indicam que este efeito de mudança

de densidade eletrônica induzida pela dopagem de Cd é muito robusto e dominante em todas as regiões do diagrama da figura 1.6.

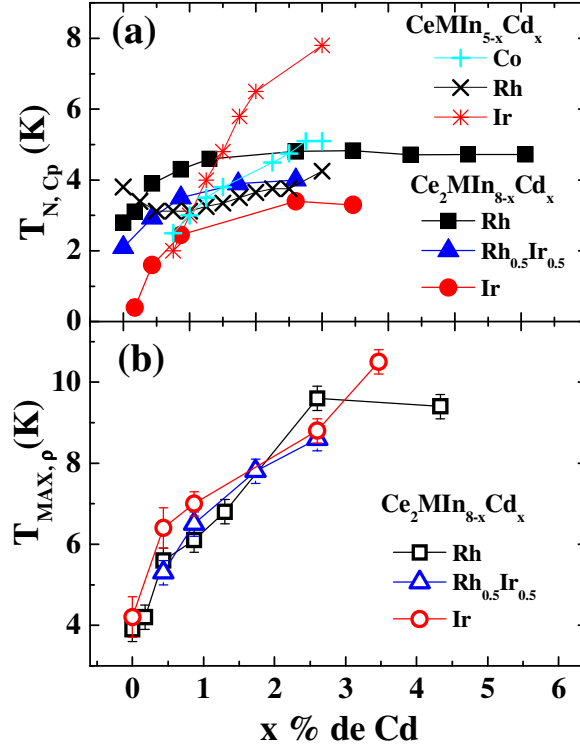


Figura 4.15: a) T_N obtidos das medidas de calor específico e b) T_{MAX} obtido das curvas de resistividade elétrica em função da concentração de Cd para $Ce_2MIn_{8-x}Cd_x$ (M = Rh, $Rh_{0.5}Ir_{0.5}$, Ir). Os dados dos compostos $CeMIn_5$ foram tirados da Ref. 21.

Entretanto, o fato do valor da temperatura na qual a resistividade tem um máximo (T_{MAX}) aumentar em função da concentração de Cd, como mostrado para as três séries na figura 4.15b, indica que a dopagem com Cd tem outros efeitos importantes. Uma possível interpretação para esses resultados pode estar relacionada com a evolução do esquema de níveis de CEF do Ce^{3+} . Um aumento da energia do primeiro estado excitado (e.g. ~ 70 K para Ce_2RhIn_8 ⁷⁵) poderia levar a um deslocamento de T_{MAX} para altas temperaturas nas curvas de resistividade^{71,72,73}.

Para tentar entender em maiores detalhes o papel microscópico da ação do Cd nestes materiais, experimentos de difração magnética de raios-x e de nêutrons foram realizadas em duas amostras dopadas com Cd: Ce_2RhIn_8 e Ce_2IrIn_8 ambas com $x = 2.6$ %

que, como mostrado nos diagramas de fase, é a concentração que apresenta o maior valor da temperatura de ordenamento magnético. Abaixo discutimos os resultados encontrados.

4.2 Difração magnética de raios-x e nêutrons para Ce_2MIn_8 (M = Rh, Ir)

As estruturas magnéticas dos monocristais de Ce_2RhIn_8 e Ce_2IrIn_8 ambos com $x = 2.6$ % de Cd foram determinadas por difração magnética de raios-x (DMRX) e de nêutrons (DMN) em baixas temperaturas. O objetivo destas medidas foi tentar entender melhor qual o papel microscópico que o Cd tem na determinação das propriedades do estado fundamental destes compostos. Isto pode ser feito através da determinação tanto do vetor de propagação da sub-rede magnética como pela orientação relativa da direção do momento magnético do íon de Ce^{3+} na célula unitária. Enquanto o vetor de propagação dá a orientação relativa entre os spins vizinhos, a direção do momento apresenta informações sobre a anisotropia magnética (dada por efeitos de CEF, por exemplo) dos spins orientados. A estrutura magnética do composto puro Ce_2RhIn_8 foi determinado por Wei *et al* ¹⁶ através da difração magnética de nêutrons, que mostrou que este composto possui em seu estado ordenado logo abaixo de T_N um vetor de propagação $\vec{\epsilon} = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ comensurável com os momentos orientados a 52° do plano-*ab*. A estrutura magnética da fase ordenada do composto $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{IrIn}_8$ ainda é completamente desconhecida e o composto Ce_2IrIn_8 não apresenta uma fase ordenada de longo alcance e sim uma fase *spin glass* ²⁴ (ver Fig. 1.6).

4.2.1 Difração magnética de raios-x

Os experimentos de difração magnética de raios-x para a amostra de Ce_2RhIn_8 dopada com Cd ($x = 2.6$ % e $T_N = 4.8$ K) foram realizados na linha de Luz ID-20 do ESRF-Grenoble-França descrita na seção 3.7 deste trabalho. Um cristal com tamanho aproximado de $3 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ foi previamente caracterizado e polido com a direção (001) perpendicular à superfície. Os experimentos foram realizados com um feixe incidente com $E = 6164 \text{ eV}$, correspondente à energia da borda de absorção Ce- L_2 , na condição de ressonância para aumentar o sinal do ordenamento AFM dos íons de Ce^{3+} abaixo da T_N .

Para todas as medidas um analisador de polarização foi usado com cristal analisador de fluoreto de Lítio LiF (220), o que significa que podemos selecionar os canais de polarização da equação 2.41.

Para o composto Ce_2RhIn_8 dopado com Cd estudado por DMRX, foram encontradas reflexões magnéticas do tipo $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} l)$. A figura 4.16 mostra uma varredura em θ (*Rocking-Curve*) para o pico magnético $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 9)$ onde observamos as contagens por segundo obtidas no detector em função do ângulo θ para duas temperaturas, em 2.0 K (quadrados) e 4.6 K (triângulos). Esta varredura foi feita na configuração horizontal do difratômetro (detalhes na seção 3.7) com radiação incidente π e usando a radiação refletida σ , ou seja estamos no canal π - σ' , na energia da borda Ce- L_2 . Quando encontramos vetores de propagação com índices semi-inteiros ($\frac{1}{2}$), que podem ser referentes à reflexões de uma sub-rede magnética, alguns testes são necessários para termos certeza de que se trata de um pico de origem magnética. Deve-se primeiramente aumentar a temperatura acima da T_N e verificar se o sinal difratado desaparece e depois, realizar uma varredura em energia para observarmos se existe o efeito de ressonância.

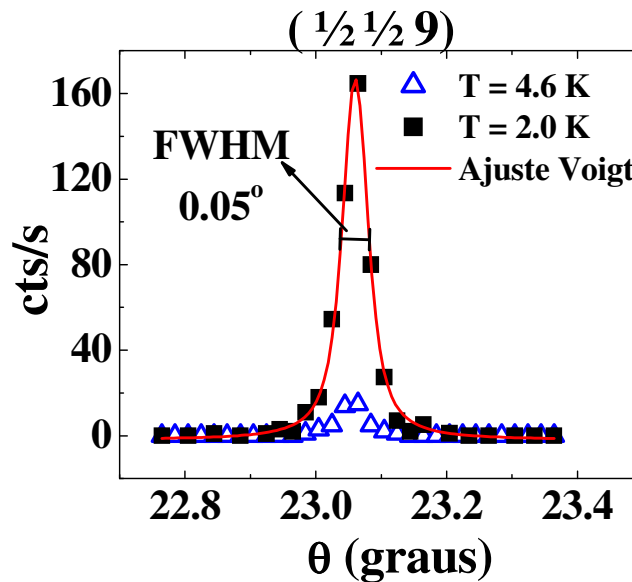


Figura 4.16: Varredura θ do pico magnético $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 9)$ para $T = 2.0$ K (quadrados) $T = 4.6$ K (triângulos) no canal π - σ' , na energia da borda Ce- L_2 para a amostra de Ce_2RhIn_8 dopado com 2.6 % de Cd. A linha indica o ajuste de uma função Voigt e a seta aponta para o valor da largura a meia altura (FWHM).

A figura 4.16 mostra que as contagens por segundo (cts/s) caem significativamente quando a amostra está em uma temperatura próxima da T_N , sugerindo ser uma reflexão de origem magnética. Na Fig. 4.16 a linha representa o ajuste de uma função Voigt e um dos parâmetros do ajuste mostra que o valor da largura a meia altura (*full width half maximum*-FWHM) vale 0.05° , indicando a excelente qualidade do cristal usado nos experimentos. Mantendo-se o cristal alinhado para a detecção deste pico magnético, a temperatura foi variada desde 2.0 K até 5.2 K e em cada temperatura uma varredura θ foi realizada. Para cada curva obtida, o ajuste de uma função Voigt foi feito e o valor da raiz quadrada desta intensidade integrada é proporcional ao momento magnético dos íons de Ce^{3+} . A dependência com a temperatura do momento magnético da reflexão $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 9)$ do composto Rh218 dopado com Cd esta representada no gráfico da figura 4.17a.

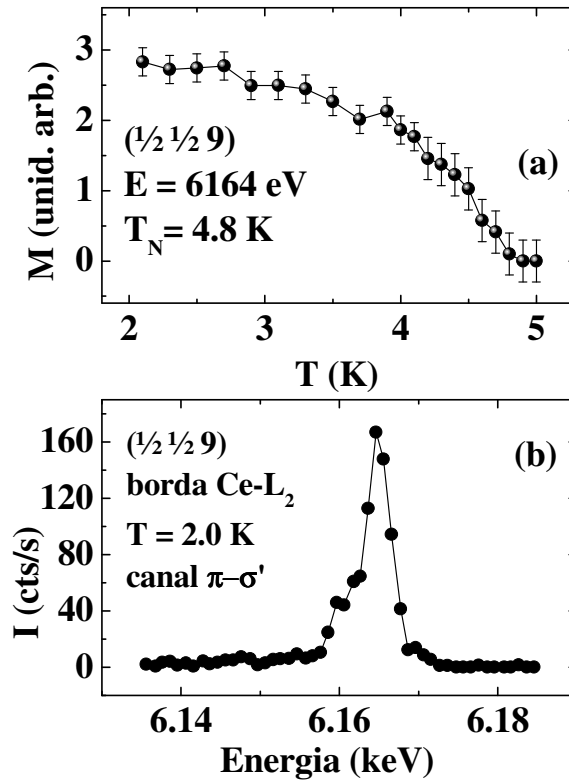


Figura 4.17: a) Dependência em temperatura do momento magnético dos íons de Ce^{3+} (proporcional à raiz quadrada da intensidade integrada) obtido enquanto a amostra era aquecida de 2.0 – 5.2 K na energia $Ce-L_2$; e b) intensidade em função da energia medido em torno da borda L_2 do Ce para $T = 2.0 \text{ K}$, para o pico $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 9)$ no canal $\pi-\sigma'$.

O resultado da Fig. 4.17a mostra que a intensidade do pico magnético ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 9$) decresce em função da temperatura conforme T varia de 2.0 K e se aproxima da temperatura de transição magnética. Esta diminuição da intensidade em função de T demonstra o caráter magnético desta reflexão, como ela se dá de forma contínua ao redor de T_N , pode-se dizer que trata-se de uma transição de fase de segunda ordem. Além disso, o valor para o qual a intensidade decai a zero, $T = 4.8$ K, está de acordo com todas as outras medidas macroscópicas realizadas neste trabalho.

A dependência da intensidade em função da energia da Fig. 4.17b mostra que esta reflexão possui um aumento ressonante com máximo na energia de 1 eV acima do valor da borda de absorção L_2 do Ce, revelando um resultado consistente com uma ressonância do tipo dipolar com uma transição de estados $2p_{1/2} \rightarrow 5d$.

Os resultados apresentados nas Figs. 4.16 e 4.17 confirmam a origem magnética das reflexões do tipo ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} l$) devido a uma estrutura AFM que duplica a célula unitária química no plano basal.

Para determinar completamente a estrutura magnética deste composto é necessário encontrar a orientação do momento magnético dos íons de Ce^{3+} com relação à célula unitária. Para isto diversas reflexões magnéticas do tipo ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} l$) foram medidas e suas intensidades foram comparadas às intensidades calculadas teoricamente pelo modelo descrito na seção 2.7.1, onde a equação 2.39 foi usada para calcular as intensidades teóricas. As medidas dos picos magnéticos foram feitas na configuração vertical do difratômetro (detalhes na seção 3.7) com radiação incidente σ refletida π' , ou seja, estamos no canal $\sigma\text{-}\pi'$ e calculamos, portanto o termo da matriz de polarização $-(\hat{k}' \cdot \hat{s}_n)$ da equação 2.38. A amostra foi colocada no difratômetro com a direção [110] paralela à direção de incidência do feixe, redesenhando o esquema da figura 2.11 (onde a relação entre o sistema de coordenada $\hat{U}_1, \hat{U}_2, \hat{U}_3$ e o sistema de coordenadas foi dado) a figura 4.18a mostra a relação entre as coordenadas da amostra e as direções de incidência e difração do feixe.

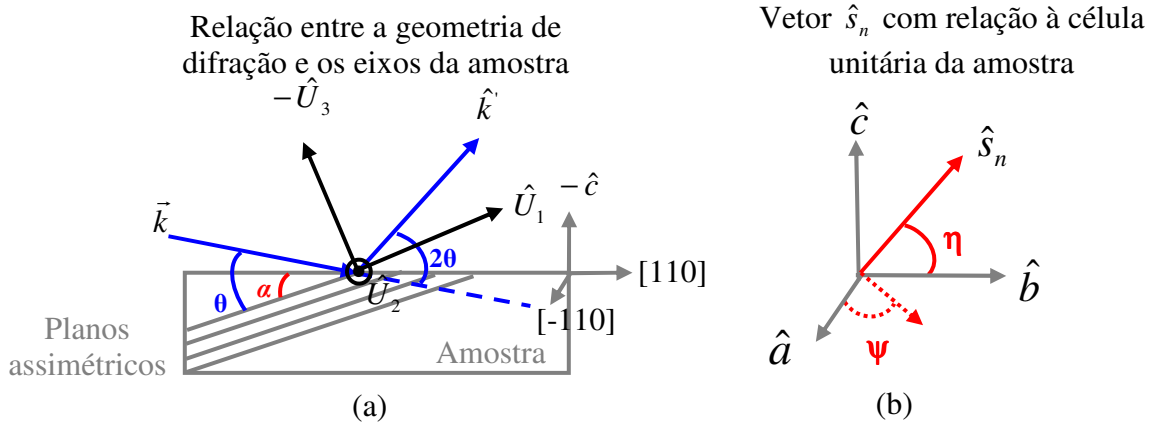


Figura 4.18: a) Geometria de difração em relação às direções da amostra; b) vetor da direção do momento magnético descrito em relação à célula unitária da amostra.

Definida a geometria e as relações entre os sistemas de coordenadas, fica simples o cálculo do termo da matriz de polarização $-(\hat{k}' \cdot \hat{s}_n)$ da equação 2.38 (e posteriormente o cálculo das intensidades teóricas com a equação 2.39), pois as componentes do momento magnético (s_1 , s_2 e s_3) serão descritos agora em termos dos ângulos η e ψ mostrados na fig. 4.18b. Como já discutido na seção 2.7.1, a estrutura tetragonal dos 218 possui dois íons de Ce por célula unitária na direção do eixo- c . Neste caso é preciso determinar qual a orientação relativa do spin entre estes dois íons, ou seja, existem dois possíveis acoplamentos AFM ao longo da direção- c : 1) sequência ++, --, ++, -- ... ou, 2) sequência +-, +-, +-, ... onde os símbolos + e - representam a orientação relativa do momento magnético do Ce^{3+} entre um íon e seu vizinho. A determinação do fator de estrutura magnético leva em conta esta orientação relativa, pois é calculado para os dois íons de Ce. Logo a determinação da orientação relativa também é um parâmetro que pode ser obtido do ajuste dos dados experimentais com o modelo discutido na seção 2.7.1.

Foram medidas as reflexões magnéticas ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} l$) com $l = 4, 5, 6, 7, 8, 9$ e 10 . Para cada reflexão foi feita uma varredura tipo θ -scan e o valor da intensidade integrada foi obtido com o ajuste de uma função Voigt. Os resultados experimentais da intensidade normalizada em função do valor de l estão apresentados no gráfico da figura 4.19.

O modelo teórico foi usado para ajustar três parâmetros, a orientação relativa entre os spins e os valores dos ângulos η e ψ , considerando igual população de domínios magnéticos. O melhor ajuste foi encontrado para sequência +- para orientação relativa

dos momentos dentro da célula unitária e para os ângulos que definem a orientação do momento valendo: $\eta = 47^\circ \pm 5^\circ$ e $\psi = 45^\circ \pm 2^\circ$. No mesmo gráfico estão representadas as curvas teóricas para valores de $\psi = 45^\circ$ e $\eta = 0^\circ$ (linha tracejada) e $\eta = 90^\circ$ (linha pontilhada) que seria equivalente aos momentos estarem no plano ($\eta = 0^\circ$) ou alinhados com o eixo- c ($\eta = 90^\circ$). Isso demonstra como o modelo teórico varia para diferentes valores de η . Os erros dos pontos experimentais foram calculados de acordo com os erros obtidos nos ajustes e os erros nos valores de η e ψ foram baseados na precisão do modelo teórico.

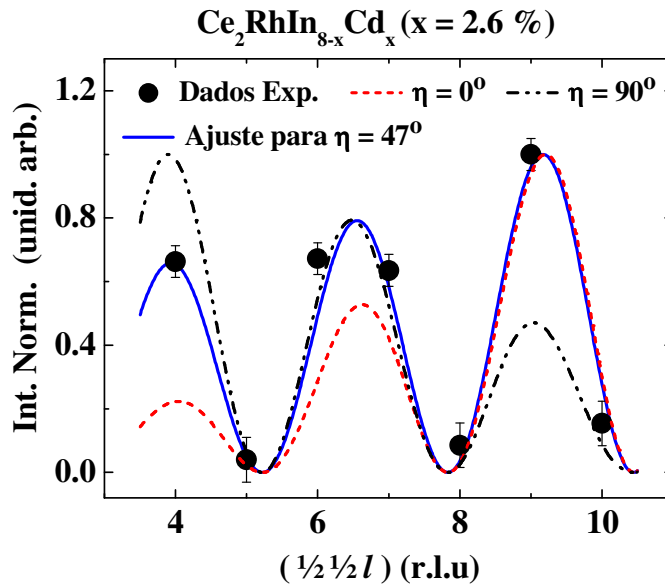


Figura 4.19: Intensidade normalizada em função do valor de l (círculos) para as reflexões $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} l)$ medidas em 2.0 K, na energia da borda Ce- L_2 , no canal de polarização σ - π '. Modelo teórico para $\psi = 45^\circ$ e $\eta = 0^\circ$ (linha tracejada), $\eta = 90^\circ$ (linha pontilhada) e $\eta = 47^\circ$ (linha contínua).

A estrutura magnética do composto de Ce_2RhIn_8 dopado com $x = 2.6 \%$ de Cd foi totalmente determinada pela técnica de difração magnética de raios-x e os resultados obtidos mostram que a direção do momento está a $47^\circ \pm 5^\circ$ do plano basal e forma um ângulo de 45° no plano- ab . O desenho da figura 4.20 mostra esquematicamente a relação da direção do momento magnético dos íons de Ce^{3+} na célula unitária do Ce218.

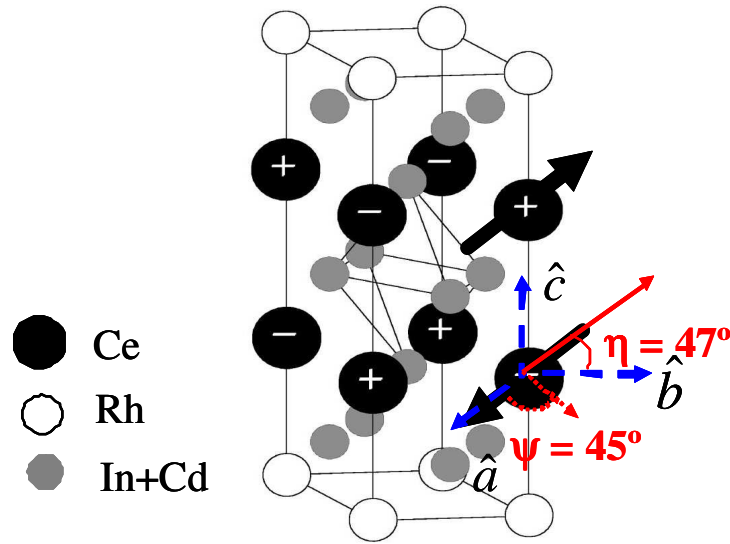


Figura 4.20: Esquema da célula unitária do cristal de Ce₂RhIn₈ mostrando a orientação do momento magnético dos íons de Ce³⁺, para o Ce₂RhIn₈ com x = 2.6 % de Cd, com relação aos eixos cristalográficos e a orientação relativa entre eles (Figura adaptada da referência 16).

Os resultados obtidos na determinação da estrutura magnética do composto de Ce₂RhIn₈ dopado com x = 2.6 % de Cd mostram que o Cd não alterou o vetor de propagação da sub-rede magnética e a orientação relativa dos momentos ao longo do eixo-c. Porém variou ligeiramente a direção do momento magnético para valores mais próximos do plano-ab se comparados ao valor encontrado por Wei *et al*¹⁶, $\eta_{\text{puro}} = 52^\circ$. Baseados na teoria de campo médio proposta por Garcia *et al*³⁶ e discutida na seção 2.4, existem evidências teóricas (e comprovações experimentais) de que mudanças nos parâmetros de campo cristalino tetragonais na família $R_mM_n\text{In}_{3m+2n}$ (M = Co, Rh, Ir; m=1,2; n=0,1; R = terra-rara) podem explicar tanto a variação da temperatura de ordenamento magnético, quanto a direção do momento magnético para estes compostos. Os resultados deste modelo teórico demonstram que quando os parâmetros de CEF são variados de tal forma que a direção do momento ordenado tende para o eixo-c e o sistema aumenta a sua simetria tipo *Ising*, a T_N aumenta em sistemas tetragonais³⁶ quando estariam tendendo a ir em direção ao eixo-c. Apesar de uma variação pequena encontrada na direção do momento do Ce₂RhIn₈ que varia de $\eta = 52^\circ$ no composto puro para $\eta = 47^\circ$ no dopado com Cd, esta variação está indo na direção de rodar o momento para o plano-ab, o que segundo o modelo levaria a uma redução de T_N . Este resultado reforça a interpretação de que o principal efeito microscópico do Cd nesta estrutura é diminuir a

densidade eletrônica de carga local (*tuning* eletrônico), uma vez que o Cd tem um elétron a menos que o In, e que isto está favorecendo o AFM. No entanto, a pequena mudança na anisotropia do dubleto fundamental do Ce^{3+} , é uma evidência de que efeitos de campo cristalino são secundários no estado ordenado quando comparado ao efeito de *tuning* eletrônico.

4.2.2 Difração magnética de nêutrons

Os experimentos de difração magnética de nêutrons para as amostras de Ce_2RhIn_8 e Ce_2IrIn_8 dopada com Cd ($x = 2.6 \%$ e $T_N = 4.8 \text{ K}$ e 3.8 K respectivamente) foram realizados no instrumento BT-9 do NCNR-Gaithersburg-EUA, descrito na seção 3.8 deste trabalho, para cristais com tamanhos da ordem de $4 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ previamente caracterizados. As medidas foram realizadas com um feixe incidente com $E = 35 \text{ meV}$, para as quais correções de absorção não foram realizadas. Consideramos que nesta energia a penetração dos nêutrons no composto é $\sim 2\text{mm}^{16}$, ou seja, maior que a espessura das amostras utilizadas. Para garantir esta aproximação, medidas em diferentes domínios magnéticos foram realizadas para alguns picos nucleares e não foi encontrada uma diferença significativa na intensidade destes picos.

Para o composto Ce_2IrIn_8 dopado com Cd estudado por DMN, foram encontradas reflexões magnéticas do tipo $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} l)$. A figura 4.21 mostra uma varredura θ -scan (*Rocking-Curve*) para o pico magnético $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$ onde observamos as contagens por minuto obtidas no detector em função do ângulo θ para $T = 2.0 \text{ K}$. Esta varredura foi feita na configuração de três-eixos (*triple-axis*) do difratômetro (detalhes na seção 3.8) com colimadores horizontais de abertura 40-47-40-80 colocados antes do monocromador, antes da amostra e antes e depois do analisador e filtros foram usados para evitar harmônicos de ordem superior.

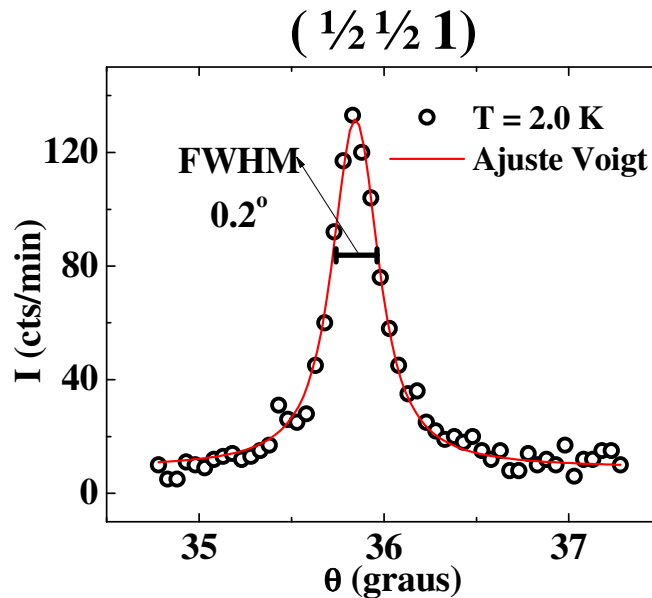


Figura 4.21: Varredura θ do pico magnético ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$) para $T = 2.0$ K com $E = 35$ meV para a amostra de Ce_2IrIn_8 dopado com 2.6 % de Cd. A linha indica o ajuste de uma função Voigt e a seta aponta para o valor da largura a meia altura (FWHM).

Na Fig. 4.21 a linha representa o ajuste de uma função Voigt e um dos parâmetros do ajuste mostra que o valor da largura a meia altura (FWHM) vale 0.2° . Esse valor é uma ordem de grandeza maior que o encontrado na DMRX para o composto de Rh218, porém não indica que o cristal de Ir218 tem pior qualidade, esse resultado é uma consequência da divergência do feixe de nêutrons ser maior que a de um feixe de raios-x. Uma medida de caracterização desta amostra foi feita previamente em um difratômetro de quatro círculos usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ e mostra que a largura a meia altura é da ordem de $\sim 0.05^\circ$ (resultado não é mostrado).

Para garantir que a reflexão ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$) encontrada era de origem magnética, a orientação do cristal foi mantida e a intensidade monitorada enquanto a temperatura era variada desde 2.0 K até 4.5 K e as contagens no detector foram observadas. A dependência com a temperatura da intensidade da reflexão ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$) do composto Ir218 dopado com Cd esta representada no gráfico da figura 4.22.

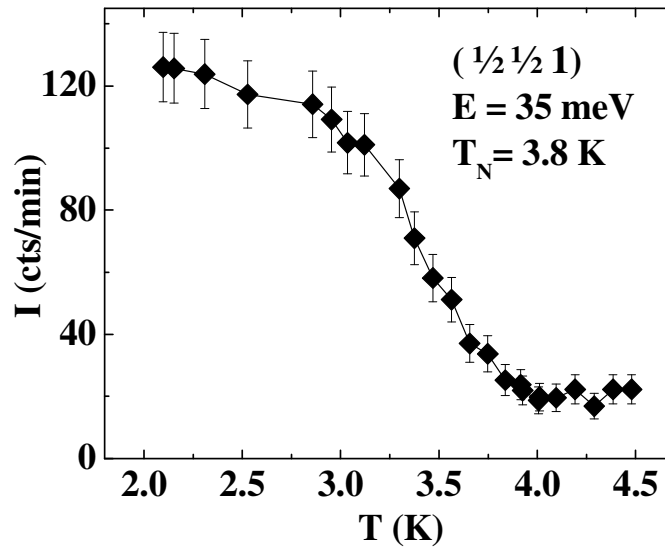


Figura 4.22: a) Dependência com a temperatura da intensidade obtida para temperaturas entre 2.0 K e 4.5 K e $E = 35$ meV para o pico $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$ do Ce_2IrIn_8 dopado com 2.6 % de Cd.

O resultado da Fig. 4.22 mostra que a intensidade do pico magnético $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$ decresce conforme T aumenta e se aproxima da temperatura de transição magnética. Esta diminuição da intensidade em função de T demonstra o caráter magnético desta reflexão, e novamente apresenta características de uma transição de fase de segunda ordem. Além disso, o valor para o qual a intensidade se anula, $T = 3.8$ K, está de acordo com todas as outras medidas macroscópicas realizadas para este composto. Este resultado confirma a origem magnética das reflexões do tipo $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} l)$ devido a uma estrutura AFM que duplica a célula unitária química no plano basal também para o composto de Ce_2IrIn_8 dopado com Cd. É importante ressaltar que em contraste com o composto puro de Ce_2IrIn_8 que apresenta um estado tipo *spin glass*²⁴ a baixas temperaturas, o sistema dopado com Cd indubitavelmente apresenta um ordenamento AFM de longo alcance.

Para se determinar completamente a estrutura magnética deste composto é necessário encontrar a orientação do momento magnético dos íons de Ce^{3+} com relação à célula unitária. Para isto diversas reflexões magnéticas do tipo $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} l)$ foram medidas e suas intensidades foram comparadas às intensidades calculadas teoricamente pelo modelo descrito na seção 2.7.2, onde usaremos a equação 2.52 para calcular as intensidades teóricas. As medidas dos picos magnéticos foram feitas em $T = 2.0$ K com a amostra

montada no difratômetro com a direção [110] paralela à direção de incidência do feixe, parecida com a configuração usada nos experimentos de DMRX descritos anteriormente. Como já discutido na seção 2.7.2, a partir da DMN apenas o ângulo fora do plano pode ser determinado por esta técnica. Para facilitar a comparação continuaremos chamando de η o ângulo entre o plano basal e a direção do momento magnético.

Foram medidas as reflexões magnéticas ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} l$) com $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ e 9 . Para cada reflexão foi feita uma varredura tipo θ -scan e o valor da intensidade integrada foi obtido com o ajuste de uma função Voigt. Para a técnica de DMN as intensidades integradas são proporcionais à seção de choque $\sigma(Q)^{50}$ e para que seja possível comparar o valor calculado teoricamente com os observados, os picos magnéticos devem ser normalizados por um fator de correção obtido através das medidas da intensidade de picos de Bragg nucleares. O procedimento experimental para isso consiste em medir diversos picos nucleares e normalizar suas intensidades pelo fator de estrutura calculado para a célula unitária química. O fator de normalização encontrado é então usado para normalizar os picos magnéticos. Este procedimento permite que do ajuste dos dados experimentais pelo modelo teórico, possamos determinar, além do valor da direção do momento, também a magnitude do momento magnético efetivo em unidades de μ_B , pois a equação 2.52 contém um termo proporcional a este valor. Os resultados experimentais da seção de choque (proporcional à intensidade corrigida) em função do valor de l para cada uma das reflexões estão apresentados no gráfico da figura 4.23.

O modelo teórico foi usado para ajustar três parâmetros, a orientação relativa entre os spins, o valor do ângulo η e a magnitude do momento efetivo dos íons de Ce^{3+} em baixas temperaturas. O melhor ajuste foi encontrado para sequência +- da orientação relativa dos momentos dentro da célula unitária e para um ângulo que define a orientação do momento $\eta = 21^\circ \pm 5^\circ$ e $s = 0.6(1) \mu_B$. No mesmo gráfico estão representadas as curvas teóricas para $\eta = 0^\circ$ (linha tracejada), $\eta = 90^\circ$ (linha pontilhada) que seria equivalente aos momentos estarem no plano ($\eta = 0^\circ$) ou alinhados com o eixo-c ($\eta = 90^\circ$). Isso demonstra como o modelo teórico varia para diferentes valores de η . Os erros dos pontos experimentais foram calculados de acordo com os erros obtidos nos ajustes e os erros nos valores de η e ψ foram baseados na precisão do modelo teórico.

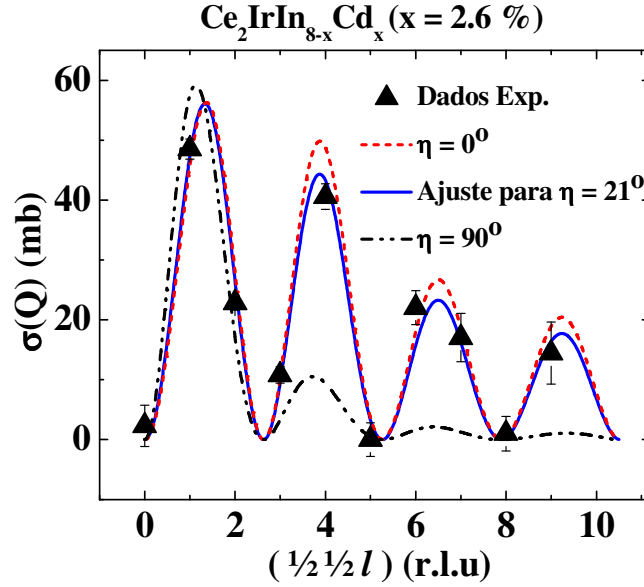


Figura 4.23: Seção de choque observada em função do valor de l (triângulos) para as reflexões $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} l)$ medidas em 2.0 K, com $E = 35$ meV. Modelo teórico para $s = 0.6 \mu_B$ e $\eta = 0^\circ$ (linha tracejada), $\eta = 90^\circ$ (linha pontilhada) e $\eta = 21^\circ$ (linha contínua).

A estrutura magnética do composto de Ce_2IrIn_8 dopado com $x = 2.6 \%$ de Cd foi, portanto, totalmente determinada pela técnica de difração magnética de nêutrons e os resultados obtidos mostram que a direção do momento está a $21^\circ \pm 5^\circ$ do plano basal e o momento magnético em baixa temperatura vale $0.6(1) \mu_B$. O desenho da figura 4.24 mostra esquematicamente a relação da direção do momento magnético dos íons de Ce^{3+} na célula unitária 218.

Os resultados obtidos na determinação da estrutura magnética do composto de Ce_2IrIn_8 dopado com $x = 2.6 \%$ de Cd mostram o mesmo vetor de propagação da sub-rede magnética, porém a orientação do momento magnético apresenta valores mais próximos do plano- ab quando comparados ao valor encontrado para o Rh218 puro $\eta_{\text{puro}} = 52^\circ$ e dopado $\eta_{\text{Cd}} = 47^\circ$. Novamente, o fato do momento magnético estar sendo rodado em direção ao plano- ab deveria levar a uma redução de T_N . Este resultado é mais uma evidência de que o efeito microscópico mais importante do Cd nestes compostos é o de favorecer o AFM através do *tuning* eletrônico. No entanto, apesar de não dominarem a variação de T_N , os efeitos de variação de parâmetros de CEF pela dopagem de Cd parecem estar evidentes na rotação da direção do momento e na dependência de T_{max} com a dopagem de Cd nas séries apresentadas.

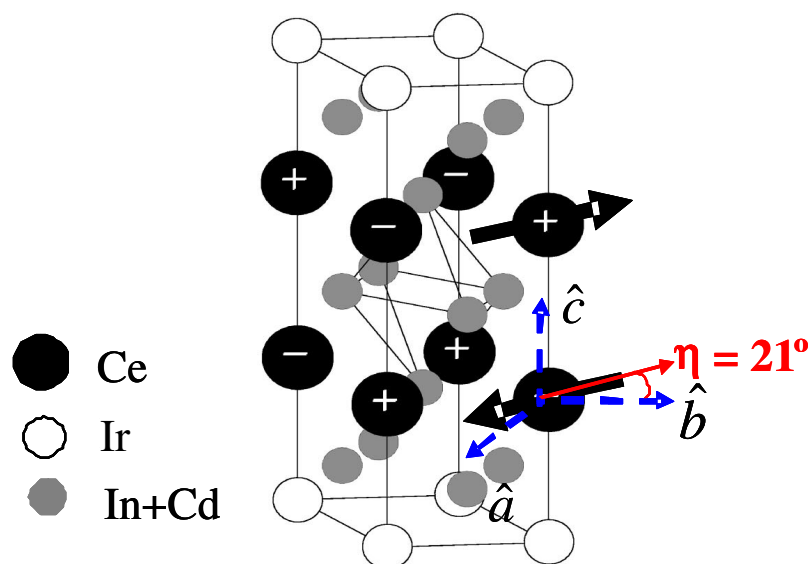


Figura 4.24: Esquema da célula unitária do cristal de Ce218 mostrando a orientação do momento magnético dos íons de Ce^{3+} , para o Ce_2IrIn_8 com $x = 2.6$ % de Cd, com relação aos eixos cristalográficos e relativa entre os íons (Figura adaptada da referência 16) .

Para completar os resultados obtidos para composto de Ce_2RhIn_8 dopado com Cd com $x = 2.6$ % (mesma concentração usada nos experimentos de DMRX), experimentos de DMN foram realizados com o objetivo de determinar qual o valor do momento magnético efetivo, μ_B , baixas temperaturas. O mesmo procedimento experimental descrito para a amostra de Ir218 dopada foi usado para a amostra de Rh218. A tabela 4.1 mostra os valores da seção de choque $\sigma(Q)$ em mb observados experimentalmente (já corrigidos pelo fator de normalização obtido de medidas de picos nucleares) e calculados utilizando os melhores parâmetros do ajuste do modelo teórico descrito pela equação 2.56.

Os melhores valores da seção de choque calculada foram obtidos do ajuste dos dados experimentais para $\eta = 45^\circ \pm 5^\circ$ e o momento magnético em baixa temperatura valendo $0.9(1) \mu_B$. O resultado da orientação do momento magnético em relação ao plano- ab está totalmente de acordo com o resultado obtido pela técnica de difração magnética de raios-x. O valor do momento efetivo para a amostra de Rh218 dopada com Cd aumentou em relação ao composto puro, de $0.55\mu_B$ para $0.9(1) \mu_B$, o que está de acordo com o fato do Cd estar favorecendo o magnetismo neste sistema.

Tabela 4.1: Seção de choque observada experimentalmente (σ_{exp}) dos picos magnéticos ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} l$) em unidades de mb, com $E = 35$ meV e $T = 2.0$ K. σ_{calc} foi calculado para $\eta = 45^\circ$ e $s = 0.9 \mu_B$.

$\vec{Q}$	σ_{exp}	σ_{calc}
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$	0.1(2)	0
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$	138(2)	134
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)$	61(1)	56
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 3)$	21(1)	19
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 4)$	66(1)	69
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 5)$	3(2)	4
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 6)$	39(1)	30
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 7)$	38(1)	28

4.3 Espalhamento inelástico de nêutrons

Apesar de não dominarem a variação de T_N , os efeitos de variação de parâmetros de CEF pela dopagem de Cd parecem estar evidentes na rotação da direção do momento e na dependência de T_{MAX} com a dopagem de Cd nas séries apresentadas. Uma técnica que permite uma medida direta do esquema de campo cristalino é a de espalhamento inelástico de nêutrons (INS).

Foram realizados experimentos de espalhamento inelástico de nêutrons (INS) com o objetivo de determinar o esquema de níveis de energia do multipletto $J = 5/2$ do Ce^{3+} nos compostos Ce_2MIn_8 puros e dopados com Cd. Com medidas de INS é possível determinar a energia dos níveis através da posição de picos no espectro inelástico de nêutrons e com o ajuste do modelo da Hamiltoniana de campo cristalino tetragonal⁷⁶ é possível determinar qual dubleto está no estado fundamental e quais estão nos estados excitados. Estudos similares foram realizados para os compostos $CeMIn_5$ ($M = Co, Rh, Ir$)⁷⁶ onde determinou-se o esquema de níveis de energia para os três compostos da série.

As medidas de espalhamento inelástico de nêutrons (INS) foram realizadas em colaboração com o Prof. Jeff Lynn do NIST, no instrumento BT-7 do NCNR com o objetivo de estudar os efeitos de campo cristalino, inicialmente no composto Ce_2RhIn_8 .

Infelizmente, nas medidas de INS realizadas nos compostos não foram observados excitações de CEF do multipletto do Ce^{3+} , como será explicado abaixo.

As figuras 4.25a e 4.25b mostram a intensidade normalizada em função da energia incidente para um valor fixo do vetor do espaço recíproco $Q = 3.1 \text{ \AA}^{-1}$ e diferentes temperaturas. Na figura 4.19a é mostrada a região de mais baixa energia (de 2 meV até 10 meV) para as temperaturas de $T = 6.0, 40, 80$ and 150 K . Já a figura 4.19b mostra a região de mais alta energia (de 10 meV até 50 meV) para $T = 6.0$ e 80 K .

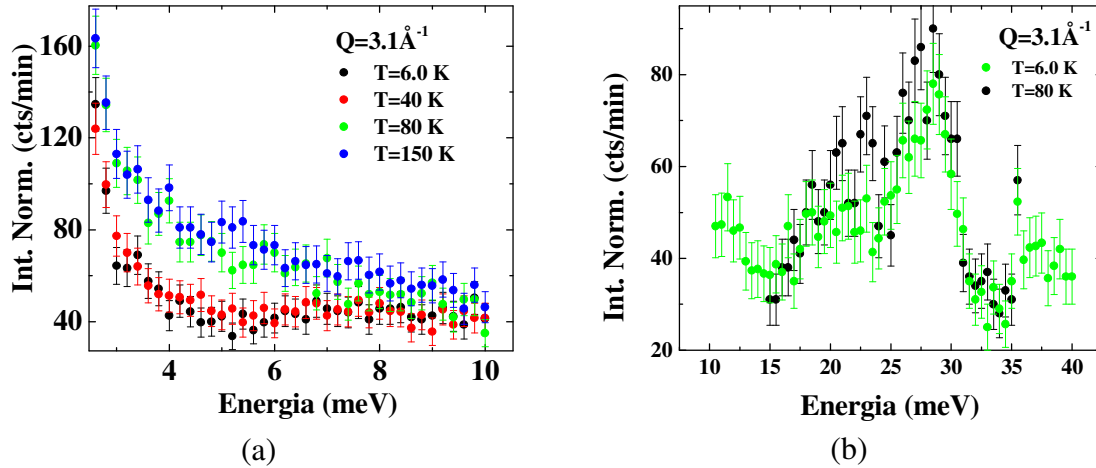


Figura 4.25: Intensidade normalizada em função da energia para $Q = 3.1 \text{ \AA}^{-1}$ e diferentes T , para a) $E = 2 - 10 \text{ meV}$ e b) $E = 10 - 40 \text{ meV}$.

Analisando a Figura 4.25a, observa-se que nenhum pico significativo é observado no espectro, como sinal de excitação de CEF. Nota-se uma pequena variação da curva em torno de 7 meV para as temperaturas de 6.0 e 40 K , porém é esperado que uma excitação de CEF tenha uma dependência mais clara com a temperatura e que a intensidade do pico decresça com a temperatura. Além disso, é notável a contribuição do espalhamento quase-elástico nas curvas para $T = 80$ e 150 K , o que dificulta a análise dos resultados.

Na Fig. 4.25b observa-se um pico visto para energias próximas a 27 meV para as duas temperaturas, porém novamente a intensidade deste pico está aumentando com o aumento da temperatura, sugerindo que este espalhamento tem origem na rede cristalina e não uma origem magnética.

Medidas similares foram realizadas para um novo valor do vetor do espaço recíproco Q com o objetivo de tentarmos ver algum pico de excitação de campo

cristalino. As figuras 4.26a e 4.26b mostram a intensidade normalizada em função da energia incidente para um valor fixo do vetor do espaço recíproco $Q = 3.7 \text{ \AA}^{-1}$ e diferentes temperaturas.

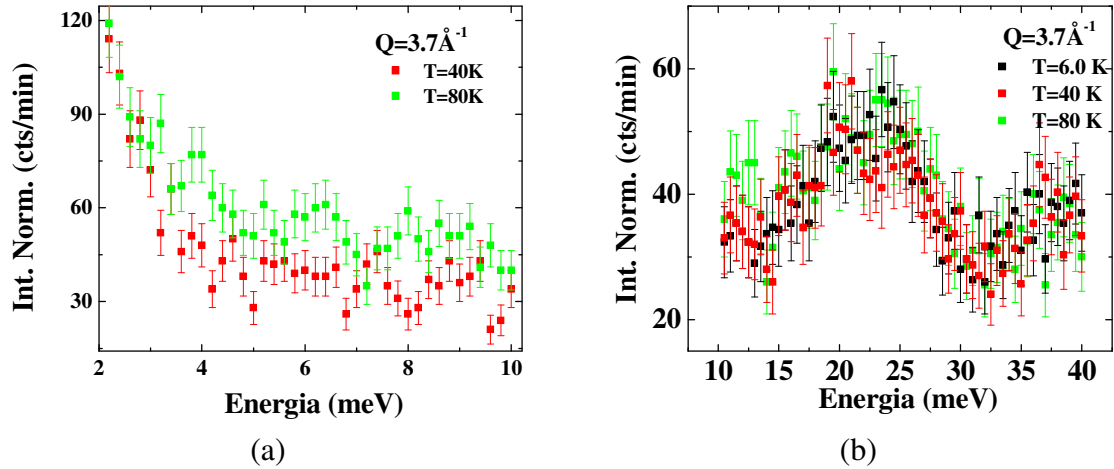


Figura 4.26: Intensidade normalizada em função da energia para $Q = 3.7 \text{ \AA}^{-1}$ e diferentes T , para a) $E = 0 - 10 \text{ meV}$ e b) $E = 10 - 40 \text{ meV}$.

Nas Figuras 4.26a e 4.26b observa-se um comportamento similar ao que foi visto para os espectros das Figs. 4.25a e 4.25b. Para a região de mais baixa energia a intensidade aumenta para o aumento da temperatura enquanto que para a região de alta energia, o pico em aproximadamente 27 meV continua com sua origem indefinida uma vez que a curva para $T = 80 \text{ K}$ tem intensidade maior que as curvas para mais baixas temperaturas.

Como mostram os resultados das Figs. 4.25 e 4.26, não foi possível determinar o esquema de níveis de energia do composto de Ce_2RhIn_8 . Como este é o composto com a menor hibridização e a menor absorção entre os compostos que gostaríamos de estudar, outras medidas não foram realizadas. O principal motivo para o não aparecimento de excitações de campo cristalino no composto Ce_2RhIn_8 foi a excessiva absorção de nêutrons e a relativa baixa intensidade da fonte de nêutrons escolhida para o trabalho experimental. Como o efeito Kondo alarga os picos é mais difícil a detecção dos picos no espectro inelástico de nêutrons. Além disso, a técnica de espalhamento inelástico de nêutrons naturalmente tem um sinal espalhado que pode ser várias ordens de grandeza menor que o sinal espalhado elasticamente. Como a amostra escolhida para este estudo é

altamente absorvedora, o sinal não-elástico espalhado é menor que o *background*, causado pelo espalhamento dos nêutrons nos componentes ópticos, por exemplo. Após estas tentativas experimentais, concluímos que a técnica de espalhamento inelástico de nêutrons em amostras muito absorvedoras é melhor realizada em fontes de nêutrons pulsadas, como as “*espallation source*” de Oak Ridge (Tennessee-EUA) ou ISIS (Inglaterra). Essas fontes podem ter feixes de nêutrons com energias muito maiores, da ordem de centenas de eV, o que diminui significativamente a absorção do feixe incidente permitindo muito mais sinal espalhado.

Uma proposta experimental foi enviada para o laboratório ISIS na Inglaterra, para medida de Espalhamento Inelástico de Nêutrons nos compostos $\text{Ce}_2(\text{Rh}, \text{Ir})\text{In}_8$ para uma tentativa de determinação dos parâmetros de campo cristalino destes compostos.

4.4 Sistema Ce_2MIn_8 (M = Rh, Ir) dopado com Sn

Foram crescidas amostras de Ce_2MIn_8 para M = Rh, $\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$ e Ir dopadas com Sn. O Sn, ao contrário do Cd, tem um elétron-*p* a mais que o In, e a dopagem com Sn representa um *tuning* eletrônico que aumenta da densidade eletrônica no sítio do Ce^{3+} e tende a favorecer o efeito Kondo.

A quantidade de Sn que incorpora nestas amostras não foi determinada até o momento e para podermos comparar os resultados iremos usar o valor encontrado para a incorporação de Cd nestas amostras. Ou seja, 13% da razão nominal de Sn/In será usado como o valor da concentração de Sn que será mostrada nos gráficos e discussões desta seção.

As curvas da dependência da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ em função da temperatura para as amostras de $\text{Ce}_2\text{MIn}_{8-x}\text{Sn}_x$ com M = Rh, $\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$ e Ir com concentração de 1.7 % de Sn estão mostradas na figura 4.27. As medidas foram realizadas no equipamento MPMS-SQUID (como descritas na seção 3.3) com um campo magnético de 1 kOe aplicado ao longo, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicularmente, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo-*c*.

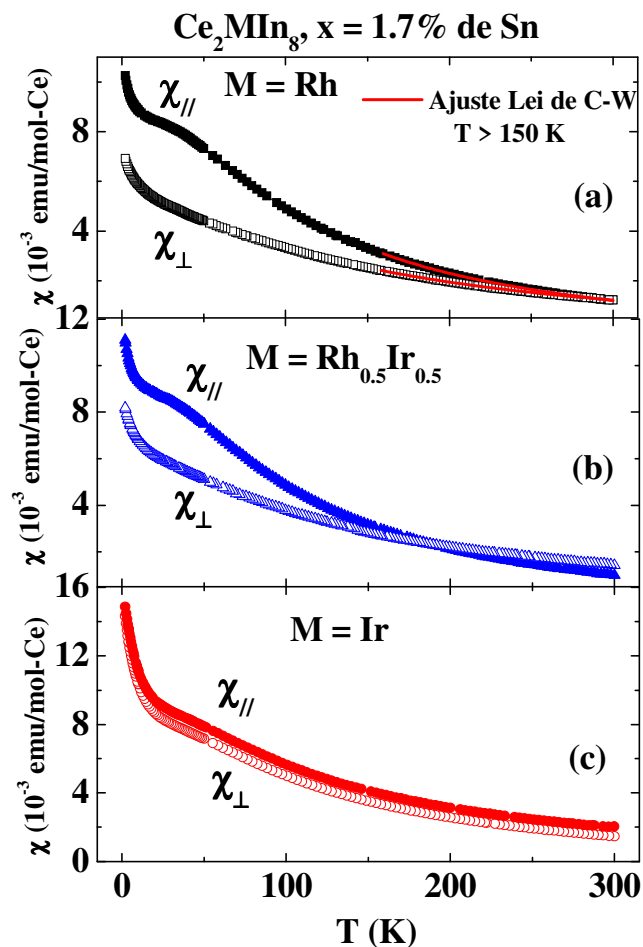


Figura 4.27: Susceptibilidade magnética em função da temperatura, para $\text{Ce}_2\text{MIn}_{8-x}\text{Sn}_x$, para a) $\text{M} = \text{Rh}$; b) $\text{M} = \text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$; e c) $\text{M} = \text{Ir}$; obtido para um campo magnético aplicado de 1 kOe na direção paralela, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicular, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo- c , para amostras com concentração 1.7 % de Sn. A linha em a) mostra o ajuste de uma Lei de Curie-Weiss para $T > 150$ K.

Os resultados da Fig. 4.27 mostram que nenhuma amostra apresenta ordenamento AFM para T até 2.0 K para as amostras de Ce218 dopadas com 1.7 % de Sn. Para todas as amostras desta série ajustes da Lei de Curie-Weiss foram feitos para $T > 150$ K dos quais obtivemos, para a média policristalina, os valores da temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}) e do momento efetivo (μ_{eff}) do Ce^{3+} em altas temperaturas (figura 4.28). Para estas amostras a susceptibilidade magnética é maior para o campo magnético aplicado ao longo do eixo- c e está de acordo com o que foi visto para os compostos da família $\text{Ce}_2\text{MIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$).

A anisotropia da susceptibilidade magnética típica de efeitos de campo cristalino tetragonal nesses sistemas é novamente observado. No entanto, em função da dopagem de Sn e principalmente para a amostra de Ir há uma redução dessa anisotropia. Isso pode ser explicado pelo alargamento dos níveis de energia causado pelo incremento do efeito Kondo. Quando o efeito Kondo tem energia comparado aos efeitos de CEF, os níveis de energia podem ser alargados de tal maneira que é como se os dubletos estivessem misturados e os efeitos de CEF são então mascarados.

Nos resultados da Fig. 4.27 observa-se que até 2.0 K não existe ordenamento AFM, o que mostra que a dopagem com Sn está enfraquecendo o ordenamento magnético neste composto, pois os compostos puros de Rh₂In₈ e Rh_{0.5}Ir_{0.5}In₈ ordenam em 2.8 e 2.0 K, respectivamente. A figura 4.28 mostra os valores calculados da temperatura de C-W e do momento efetivo em alta-T que não variam consideravelmente entre os compostos medidos e também estão próximos aos valores esperados para o Ce³⁺.

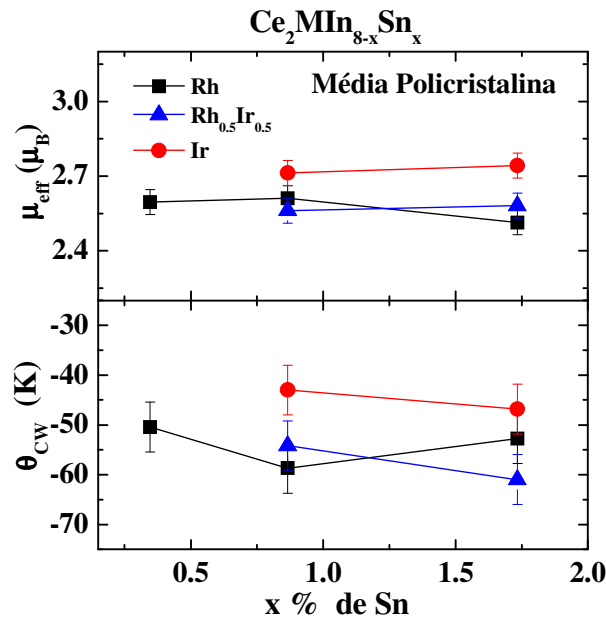


Figura 4.28: Resultados dos valores da temperatura de C-W (θ_{CW}) e do momento efetivo (μ_{eff}) em altas-T obtidos dos ajustes da Lei de C-W para a média policristalina dos compostos de Ce₂RhIn₈ dopados com Sn.

A evolução do calor específico magnético C_{mag} dividido pela temperatura em função da temperatura para o aumento da concentração de Sn para o composto de Ce₂RhIn₈ está representada na figura 4.29. As medidas foram realizadas no equipamento

PPMS descrito na seção 3.4. Para obter o calor específico magnético a contribuição do calor específico da rede (fônons), C_{rede} , foi estimada através do calor específico do composto não magnético La_2RhIn_8 e subtraído do valor total C_T do calor específico de cada composto.

Os resultados obtidos mostram que o Sn está desfavorecendo o ordenamento magnético mesmo para uma pequena concentração, como pode ser visto para a curva com $x = 0.4 \%$ na qual $T_N = 0.9 \text{ K}$. As amostras com maior concentração de Sn não apresentaram ordenamento até temperaturas de 400 mK e os resultados sugerem uma tendência ao comportamento *Fermi liquid* para maiores concentrações de Sn, como pode ser visto para a curva de $x = 1.7 \%$ de Sn, onde C/T tende a um comportamento independente da temperatura na região de baixíssimas temperaturas.

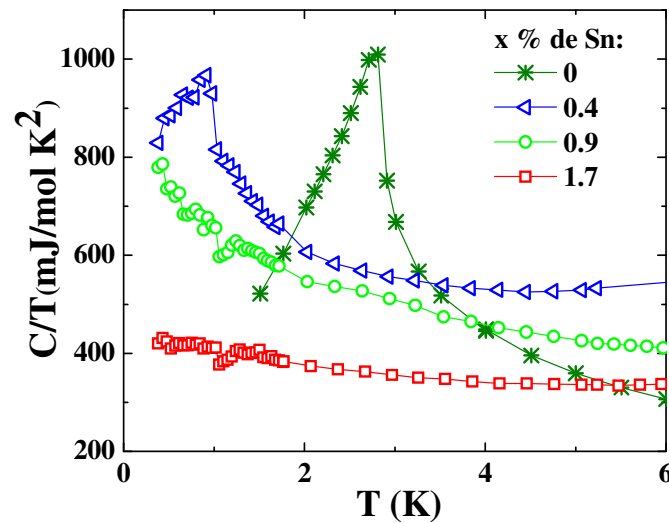


Figura 4.29: Calor específico magnético dividido pela temperatura em função de T para a série $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Sn}_x$ para diversas concentrações de Sn.

A dependência da resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura para Ce_2MIn_8 com $M = \text{Rh}$, $\text{Rh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$ e Ir dopadas com $x = 1.7 \%$ de Sn, está mostrada na figura 4.30a, o *inset* mostra o valor de $\rho(T)$ para todo o intervalo de temperatura, de 2.0 – 300 K, para o composto $M = \text{Rh}$ e a seta indica o máximo da resistividade. O valor de T_{MAX} para todos os compostos da série é mostrado em função da concentração de Sn na figura 4.30b.

A resistividade destes compostos em temperatura ambiente está entre 80 – 100 $\mu\Omega\text{cm}$, que é um valor maior que o encontrado para os compostos desta família dopados com Cd. Isso sugere que a desordem ocasionada pela dopagem com Sn é maior que aquela causada pelo Cd. Em altas-T a curva apresenta um comportamento metálico fraco até $T \sim 150$ K. A partir desta região a resistividade começa a aumentar até alcançar um valor máximo (*inset* da Fig. 4.30a) para $T_{\text{max}} \sim 20 - 50$ K nas amostras dopadas. Depois disto o valor da resistividade cai como mostrado na Fig. 4.30a. Esse comportamento em função da temperatura desde 300 até 2.0 K mostra que as amostras dopadas com Sn também apresentam comportamento tipo férmion pesado, com um mínimo na qual o efeito Kondo passa a acontecer, até atingir T_{MAX} onde o espalhamento passa a ser coerente e por isso o valor da resistividade decresce. Os valores de T_{MAX} para os compostos dopados com $x = 1.7$ % de Sn são quase uma ordem de grandeza maiores que o valores para os não dopados, mostrando que o Sn está favorecendo o efeito Kondo nestes materiais. Isto também foi observado para os sistemas de $\text{CeMIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ ^{19,77}.

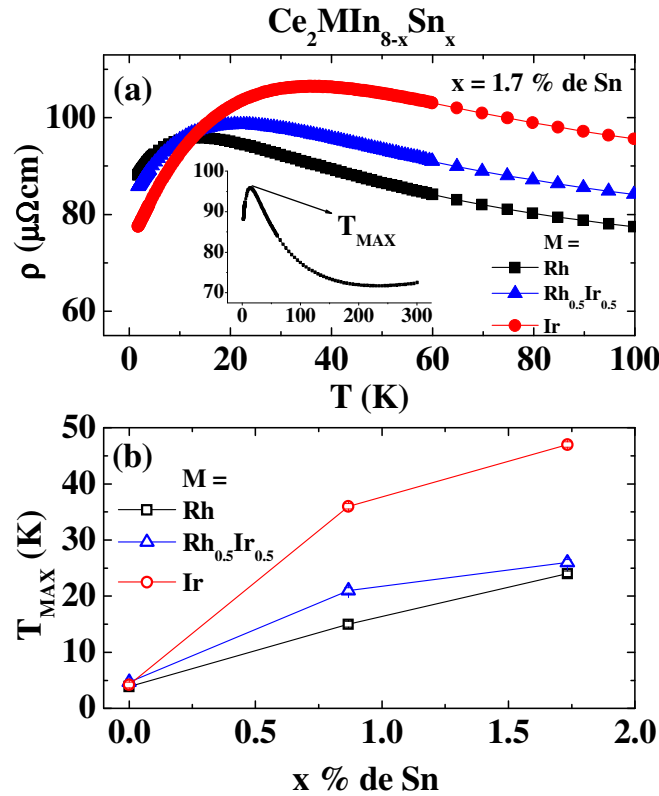


Figura 4.30: a) Resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura compostos de Ce_2MIn_8 . O *inset* mostra $\rho(T)$ para o intervalo de 2.0 – 300 K e aponta para o máximo da curva de ρ vs T . b) T_{MAX} em função da concentração de Sn.

Podemos concluir que a dopagem com Sn nos compostos de Ce_2MIn_8 está desfavorecendo o ordenamento magnético, como mostrado nas curvas de susceptibilidade magnética e resistividade elétrica. Por outro lado o efeito Kondo está sendo favorecido como pode ser visto pelo aumento do valor de T_{MAX} das curvas de $\rho(T)$ vs T . Portanto a substituição química do In por Sn nestes compostos mostra uma evolução esperada das propriedades físicas, dentro do modelo de Doniach.

4.5 Sistema Ce_2RhIn_8 dopado com Ga

Amostras de Ce_2RhIn_8 dopadas com Ga foram crescidas para quantidades nominais de Ga usadas no crescimento de 0.2, 0.4, 0.5, 0.6 e 0.8. O Ga, ao contrário do Cd e do Sn, quando substitui o In não acarreta *tuning* eletrônico, pois pertence à mesma coluna do In, possuindo o mesmo número de elétrons na camada de valência. No entanto, ele possui um tamanho bem menor, e seu efeito principal é o de pressão química positiva. A quantidade de Ga que incorpora nestas amostras, não foi determinada e para podermos comparar os resultados assumiremos o mesmo valor encontrado para a incorporação de Cd nestas amostras, ou seja, 13% da razão nominal de Ga/In foi usado como o valor da concentração que será mostrada nos gráficos e discussões desta seção.

As curvas da dependência da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ em função da temperatura para amostras de $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Ga}_x$ com concentração de 0, 0.2 e 0.5 % de Ga estão mostradas na figura 4.31. As medidas foram realizadas no equipamento MPMS-SQUID (como descritas na seção 3.3) com um campo magnético de 1 kOe aplicado paralelamente, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicularmente, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo- c .

Os resultados mostrados na Fig. 4.31 mostram ordenamento AFM para $T_N \sim 2.1$ K para a amostra com $x = 0.5$ % e $T_N \sim 2.5$ K para $x = 0.2$ % de Ga. O *inset* da Fig. 4.31 mostra o comportamento da susceptibilidade magnética para a amostra com $x = 0.5$ % de Ga em todo o intervalo de temperatura de 2.0 - 300 K. Para todas as amostras, ajustes da Lei de Curie-Weiss foram feitos para $T > 150$ K dos quais obtivemos, para a média policristalina, os valores da temperatura de Curie-Weiss e do momento efetivo de Ce^{3+} em altas temperaturas (figura 4.32).

Nestas amostras também se observa que a susceptibilidade é anisotrópica e maior para o campo magnético ao longo do eixo-c. A razão $\chi_{//} / \chi_{\perp}$ varia de 1.9 para a amostra com $x = 0.2$ % para 2.6 para $x = 0.5$ %, sugerindo um pequeno aumento da anisotropia em função da dopagem com Ga. A Fig. 4.32 mostra que os valores calculados da temperatura de C-W e do momento efetivo em alta-T não variam consideravelmente entre os compostos medidos e também estão próximos aos valores esperados para o Ce^{3+} .

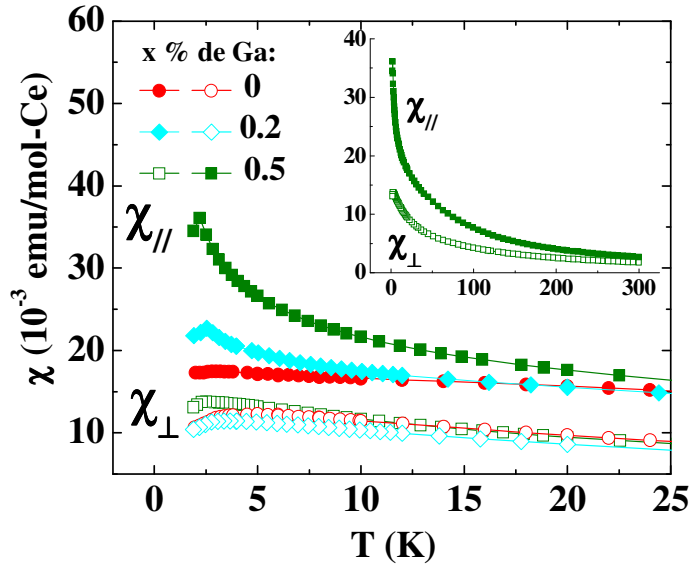


Figura 4.31: Susceptibilidade magnética em função da temperatura, para $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Ga}_x$, para $x = 0, 0.2$ e 0.5 % de Ga, obtido para um campo magnético aplicado de 1 kOe na direção paralela, $\chi_{//}$ (símbolos fechados) e perpendicular, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos) ao eixo-c.

A evolução do calor específico magnético C_{mag} dividido pela temperatura em função da temperatura para o aumento da concentração de Ga para o composto de Ce_2RhIn_8 (Rh218) está representado na figura 4.33. Para determinar C_{mag} , a contribuição do calor específico da rede (fônons), C_{rede} , foi estimada através do calor específico do composto não magnético La_2RhIn_8 e subtraído do valor total C_T do calor específico de cada composto (similar ao que foi mostrado anteriormente para os compostos de Ce_2MIn_8 dopados com Cd). A partir de C_{mag} foram calculados os valores da entropia magnética em função da temperatura mostrados na Fig. 4.33b em unidades de $R\ln 2$.

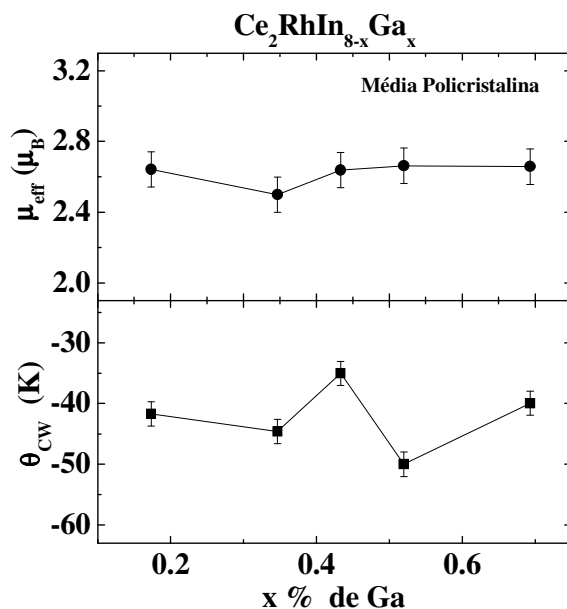


Figura 4.32: Resultados dos valores da temperatura de C-W (θ_{CW}) e do momento efetivo (μ_{eff}) em altas-T obtidos dos ajustes da Lei de C-W para a média policristalina dos compostos de Ce_2RhIn_8 dopados com Ga.

Os resultados da Fig. 4.33a mostram que as curvas de calor específico magnético apresentam picos referentes à transição de fase para um estado ordenado antiferromagnético, onde se observa a queda de T_N em função do aumento da concentração de Ga. A evolução da entropia magnética correspondente de cada composto mostra que a entropia recuperada após a transição de fase tem uma pequena tendência de aumentar em função da concentração de Ga. Podemos ver que em 10 K a entropia ($\sim 0.7 R \ln 2$) não recupera o valor esperado para um dubleto no estado fundamental, ou seja, $1 R \ln 2$, sugerindo que o sistema possui momentos parcialmente compensados devido ao efeito Kondo.

A figura 4.33c resume os resultados obtidos com as medidas de calor específico e mostra o diagrama de fase da evolução da T_N em função da concentração de Ga para a série $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Ga}_x$. O resultado encontrado mostra que o aumento da concentração de Ga diminui a temperatura de ordenamento, sugerindo que o Ga está desfavorecendo o AFM nestes compostos. O sistema foi de $T_N = 2.8$ K para o composto puro, até 2.0 K para $x = 0.7$ % de Cd. Este resultado era esperado pelo fato do Ga estar agindo como pressão química neste sistema, que favorece o efeito Kondo.

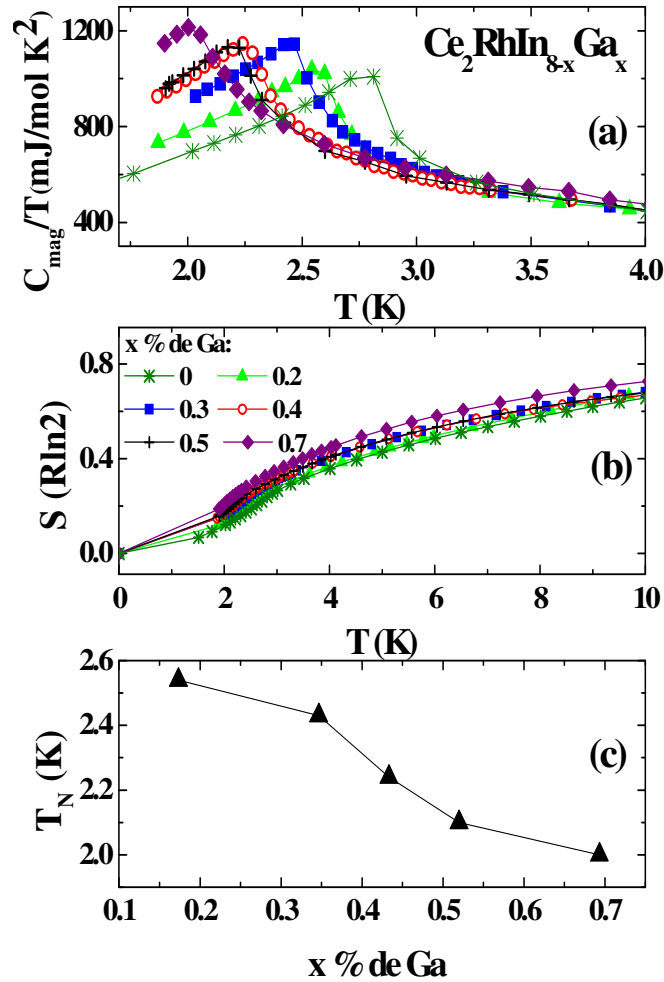


Figura 4.33: a) Calor específico magnético dividido pela temperatura em função da temperatura para a série $Ce_2RhIn_{8-x}Ga_x$ para diferentes concentrações de Ga. b) Cálculo da entropia magnética obtida das curvas de C_{mag}/T vs T . c) Valor da temperatura de Néel em função da concentração de Ga obtida das curvas de C_{mag}/T vs T .

As dependências da resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura para amostras com concentrações de 0 (pura), 0.2 e 0.4 % estão apresentadas na figura 4.34a. O gráfico mostra o valor de $\rho(T)$ para a região de baixas temperaturas, e a presença de *kinks* (mudança de inclinação na curva) não é mais claramente vista, pelo enfraquecimento do ordenamento magnético. O valor de T_{MAX} para todos os compostos da série é mostrado em função da concentração de Ga na figura 4.34b.

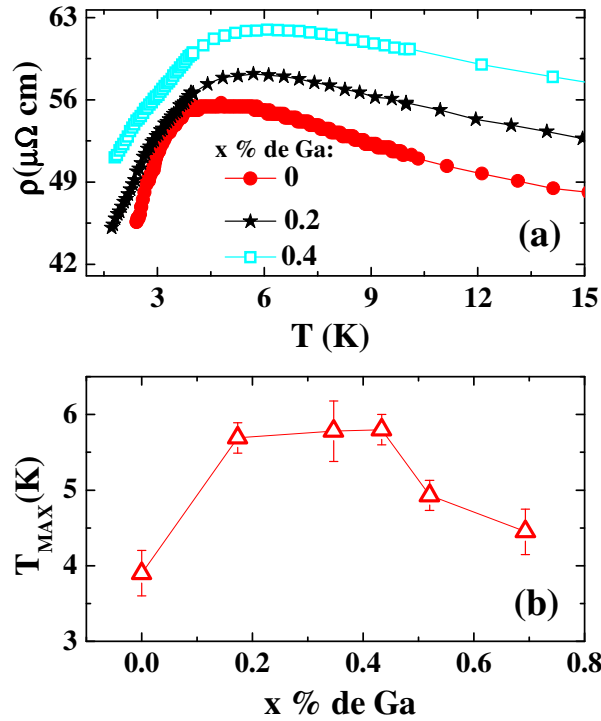


Figura 4.34: a) Resistividade elétrica ρ (T) em função da temperatura para baixas-T, para compostos de Ce_2RhIn_8 puro e dopados com Ga. T_{MAX} em função da concentração de Ga.

A resistividade destes compostos em temperatura ambiente está entre 40 – 80 $\mu\Omega\text{cm}$ e sua dependência com T apresenta o mesmo tipo de comportamento visto para os outros compostos de Ce_2RhIn_8 dopados com Cd e Sn, ou seja, típico de um férmion pesado, apresentando um mínimo em $T \sim 150$ K e um posterior máximo a temperaturas mais baixas. O valor de T_{MAX} em função da dopagem com Ga está representado na Fig. 4.34b e mostra um comportamento curioso, onde observamos que primeiramente a incorporação de Ga faz T_{MAX} aumentar, o que seria esperado com o favorecimento do Efeito Kondo, porém para $x = 0.4$ % este valor começa a diminuir, sugerindo que outro efeito passa a ter influência no comportamento de T_{MAX} . Novamente isso seria mais uma evidência de que mudanças no CEF estão ocorrendo devido às diferentes dopagens no sítio do In nos compostos de Ce_2MIn_8 .

Foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função de T para diferentes pressões hidrostáticas aplicadas em uma amostra selecionada de Ce_2RhIn_8 dopada com Ga ($x = 0.4$ %). Estas medidas foram feitas com a célula de pressão do tipo pistão de Cu-

Be discutida no capítulo 3 e que atinge uma pressão máxima de 15 kbar. Uma amostra de chumbo foi usada como manômetro e o líquido usado como meio pressurizador foi *Fluorinert*. Os resultados obtidos para $\rho(T)$ em função da temperatura para as pressões de 0, 0.3, 2, 7, e 15 kbar estão mostradas na figura 4.35a. Os valores de T_{MAX} obtidos das curvas de ρ vs T estão mostrados na figura 4.35b (círculos) e comparados com os valores de T_{MAX} obtidos para a amostra Ce_2RhIn_8 dopados com $x = 0.4$ % Cd (triângulos).

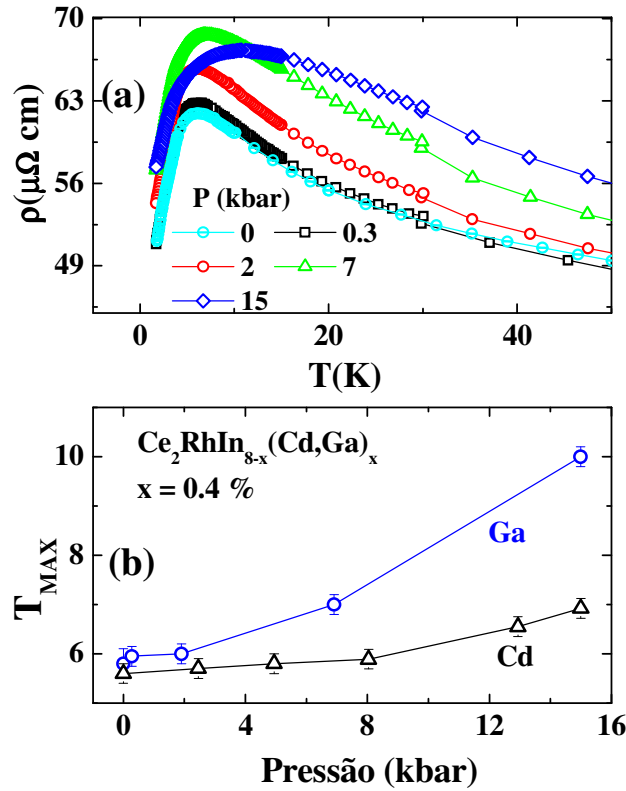


Figura 4.35: a) Resistividade em função da temperatura para diferentes pressões hidrostáticas aplicadas na amostra de Ce_2RhIn_8 dopada com 0.4 % de Ga. b) T_{MAX} em função da pressão para Ce_2RhIn_8 dopada com 0.4 % Ga (círculos) e Cd (triângulos).

O resultado obtido no experimento com aplicação de pressão hidrostática na amostra de Rh218 dopada com Ga com $x = 0.4$ % mostra que a pressão está desfavorecendo o ordenamento magnético, pelo fato de *kinks* referentes à T_N não poderem mais ser observados. Esta tendência também está refletida no comportamento da curva de T_{MAX} (Fig. 4.35b) que aumenta em função da pressão, sugerindo o

favorecimento do efeito Kondo. Juntos neste gráfico estão representados os resultados obtidos de T_{MAX} em função da pressão na amostra de Rh218 dopada com Cd, com a mesma concentração, $x = 0.4 \%$. A comparação entre as duas curvas mostra que a dopagem com Ga é mais efetiva em termos de favorecimento do efeito Kondo do que aquela com Cd. Isso se deve ao fato do Ga já exercer uma pressão química positiva no material.

4.6 Resumo geral da dopagem no sítio do In em $Ce_2(Rh, Ir)In_8$

4.6.1 $Ce_2(Rh, Ir)In_{8-x}Cd_x$:

De acordo com o cenário do modelo de Doniach e levando-se em conta os efeitos de campo cristalino tetragonal em T_N dentro do modelo da Ref. 36 a dopagem com Cd deve favorecer as interações RKKY nesses compostos. Desta maneira as seguintes propriedades são esperadas em função do aumento da concentração de Cd:

- 1) T_N deve aumentar;
- 2) T_{MAX} deve diminuir;
- 3) Entropia tende a aumentar;
- 4) Sob pressão: T_{MAX} deve aumentar e T_N diminuir, porém mais lentamente que no puro.
- 5) Direção do momento magnético: tendência a se alinhar na direção do eixo-c;

Dos resultados mostrados neste capítulo as seguintes observações para cada uma das propriedades acima foram vistas em função do aumento da concentração de Cd:

- 1) T_N aumentou;
- 2) T_{MAX} aumentou;
- 3) Entropia aumentou;
- 4) Sob pressão: T_{MAX} aumentou e T_N diminuiu mais lentamente que no puro;
- 5) Direção do momento magnético mostrou tendência de girar para o plano-*ab*.

As seguintes conclusões são sugeridas baseadas nestes resultados: T_N é dominado pelo *tuning* eletrônico que diminui a densidade de carga local no sítio do Ce^{3+} e favorece a interação tipo RKKY em detrimento ao efeito Kondo. O dubleto Kramers fundamental do Ce^{3+} é pouco afetado pela dopagem de Cd uma vez que a estrutura magnética se modifica fracamente com a dopagem. Já T_{MAX} é dominado pelos estados excitados de CEF que devem aumentar em energia, causando um ligeiro aumento de T_{MAX} ao invés de diminuir. A entropia segue o comportamento da T_N (ou seja, aumenta pelo favorecimento do ordenamento magnético) mas não recupera a entropia total do dubleto fundamental, mostrando que o momento efetivo dos íons de Ce^{3+} ainda está parcialmente compensado pelo efeito Kondo.

4.6.2 $Ce_2(Rh, Ir)In_{8-x}Sn_x$:

De acordo com o cenário do modelo de Doniach a dopagem com Sn deve favorecer o efeito Kondo nestes compostos, desta maneira as seguintes propriedades são esperadas em função do aumento da concentração de Sn:

- 1) T_N deve diminuir;
- 2) T_{MAX} deve aumentar;
- 3) Entropia tende a diminuir;

Dos resultados mostrados neste capítulo as seguintes observações para cada uma das propriedades acima foram vistas em função do aumento da concentração de Sn:

- 1) T_N diminuiu;
- 2) T_{MAX} aumentou;

As seguintes conclusões são sugeridas baseadas nestes resultados: A dopagem com Sn aumenta a hibridização, ou seja, favorece o efeito Kondo. As propriedades citadas tiveram o comportamento de acordo com o esperado e demonstram que a dopagem com Sn é mais efetiva no aumento do efeito Kondo que se sobrepõe a todos os outros efeitos.

4.6.3 Ce₂RhIn_{8-x}Ga_x:

A diminuição da T_N em função da concentração mostra que o Ga também está favorecendo o efeito Kondo nestes compostos, desta maneira as seguintes propriedades são esperadas em função do aumento da concentração de Ga:

- 1) T_N deve diminuir;
- 2) T_{MAX} deve aumentar;
- 3) Entropia tende a diminuir;
- 4) Sob pressão: T_{MAX} deve aumentar e T_N diminuir;

Dos resultados mostrados neste capítulo as seguintes observações para cada uma das propriedades acima foram vistas em função do aumento da concentração de Ga:

- 1) T_N diminuiu;
- 2) T_{MAX} diminuiu;
- 3) Entropia teve leve tendência a aumentar;
- 4) Sob pressão: T_{MAX} aumentou e T_N diminuiu;

As seguintes conclusões são sugeridas baseadas nestes resultados: A dopagem com Ga aumenta a hibridização, ou seja favorece o efeito Kondo através da pressão química, por isso a T_N diminui. Porém como T_{MAX} e S estão ao contrário do esperado, significa que eles estão sendo afetados por efeitos de CEF, uma explicação é que o CEF poderia estar agindo no 1º dubleto excitado de modo a diminuir sua energia o que causaria o deslocamento de T_{MAX} para baixas temperaturas e proporcionaria um aumento da entropia magnética em baixas temperaturas em função da concentração de Ga.

Capítulo 5 - Resultados e Análises dos compostos de R_2CoGa_8

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos para a série R_2CoGa_8 sendo $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ e Tm . Serão mostrados os resultados das caracterizações experimentais por difração de pó de raios-x, as propriedades termodinâmicas, magnéticas e de transporte elétrico. Procuraremos abordar a variação das propriedades estruturais e magnéticas ao longo da série, mostrando a evolução do parâmetro de rede e a dependência das propriedades magnéticas de acordo com momento angular total J de cada R (escalonamento de de Gennes). Serão também discutidas as relações com a dimensionalidade e efeitos de campo cristalino dos compostos 218 a base de Ga e a comparação com os resultados encontrados para os compostos 218 e 115 a base de In.

5.1 Propriedades Estruturais

Medidas de difração de pó de raios-x foram feitas usando um difratômetro comercial *Rigaku* na geometria Bragg-Bretano com tubo de Cu, em colaboração com o Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-x do IFGW-UNICAMP. O objetivo dessas medidas foi a confirmação da fase e determinação dos parâmetros de rede para a série R_2CoGa_8 . O refinamento foi feito utilizando o método de Rietveld e o programa GSAS⁵⁵ a figura 5.1 mostra um exemplo de refinamento feito para o composto de Ho_2CoGa_8 .

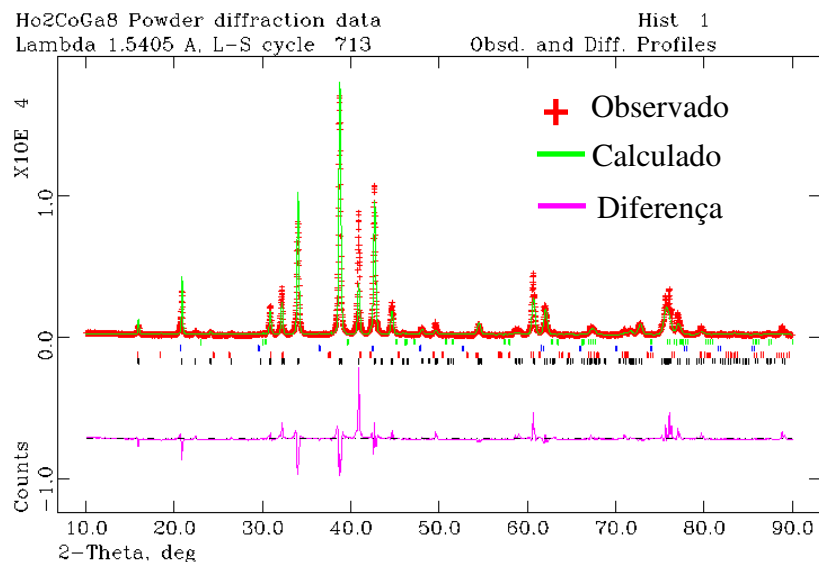


Figura 5.1: Difratoograma do Ho_2CoGa_8 mostrando os dados observados experimentalmente, o cálculo através do refinamento Rietveld e a diferença entre eles.

Podemos observar na figura 5.1 os dados experimentais observados (cruzes), o cálculo obtido com o refinamento e a diferença entre estes dois resultados. Destes cálculos obtivemos a confirmação da fase 218 tetragonal tipo $P4/mmm$ e os parâmetros de rede da célula unitária foram determinados para todos os compostos da série e apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros de rede da célula unitária tetragonal dos compostos de R_2CoGa_8 obtidos pelo refinamento Rietvel.

Composto	Parâmetros de rede	
	a (Å)	c (Å)
Gd_2CoGa_8	4.263(5)	11.09(1)
Tb_2CoGa_8	4.239(5)	11.04(1)
Dy_2CoGa_8	4.231(7)	11.02(1)
Ho_2CoGa_8	4.217(8)	10.98(1)
Er_2CoGa_8	4.210(2)	10.96(1)
Tm_2CoGa_8	4.202(5)	10.95(1)

A figura 5.2 mostra uma região dos difratogramas de pó destes compostos onde é possível observar a mudança da posição dos picos de difração em função da terra-rara. Os parâmetros de rede estão de acordo com os resultados encontrados na literatura e os resultados da determinação da fase e largura dos picos (não mostrados) mostram a boa

qualidade das amostras. O pico de Ga puro que aparece em alguns difratogramas é proveniente de um pouco de fluxo que ficou em excesso na amostra.

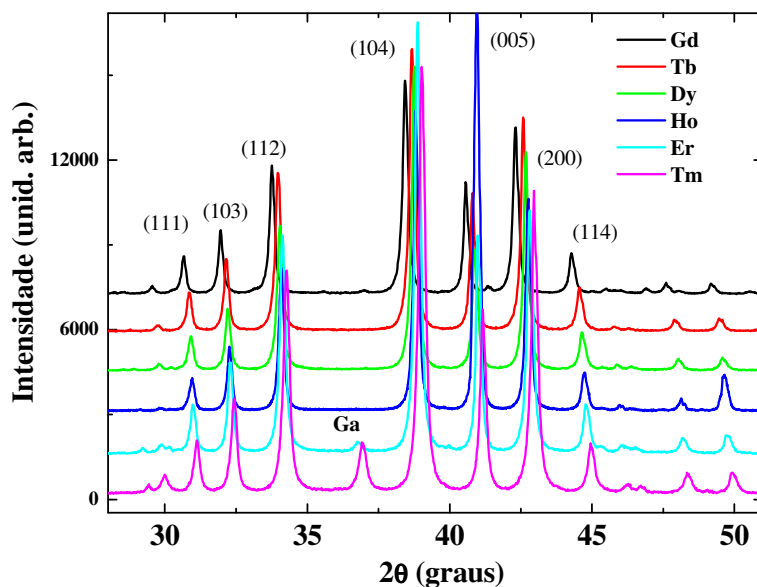


Figura 5.2: Difratogramas de pó dos compostos de R_2CoGa_8 , mostrando a evolução dos picos de difração em função da mudança da terra-rara.

5.2 Propriedades magnéticas, termodinâmicas e de transporte

A dependência da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ em função da temperatura para as amostras de R_2CoGa_8 para $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ está apresentada para cada uma das terras-raras nas figuras 5.3a até 5.3f. As medidas foram realizadas no equipamento MPMS-SQUID (como descritas na seção 3.3) com um campo magnético de 1 kOe aplicado ao longo, (símbolos fechados) e em uma direção perpendicular, (símbolos abertos) ao eixo- c .

Os resultados mostrados na figura 5.3 mostram que os compostos R_2CoGa_8 para $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ são AFM com temperatura de ordenamento da ordem de: 2 K para $R = Gd$, 28 K para $R = Tb$, 15 K para $R = Dy$, 5 K para $R = Ho$, 3 K para $R = Er$ e 2 K para $R = Tm$. O valor da temperatura de ordenamento está de acordo com os valores encontrados no trabalho de Joshi *et al*⁷⁸.

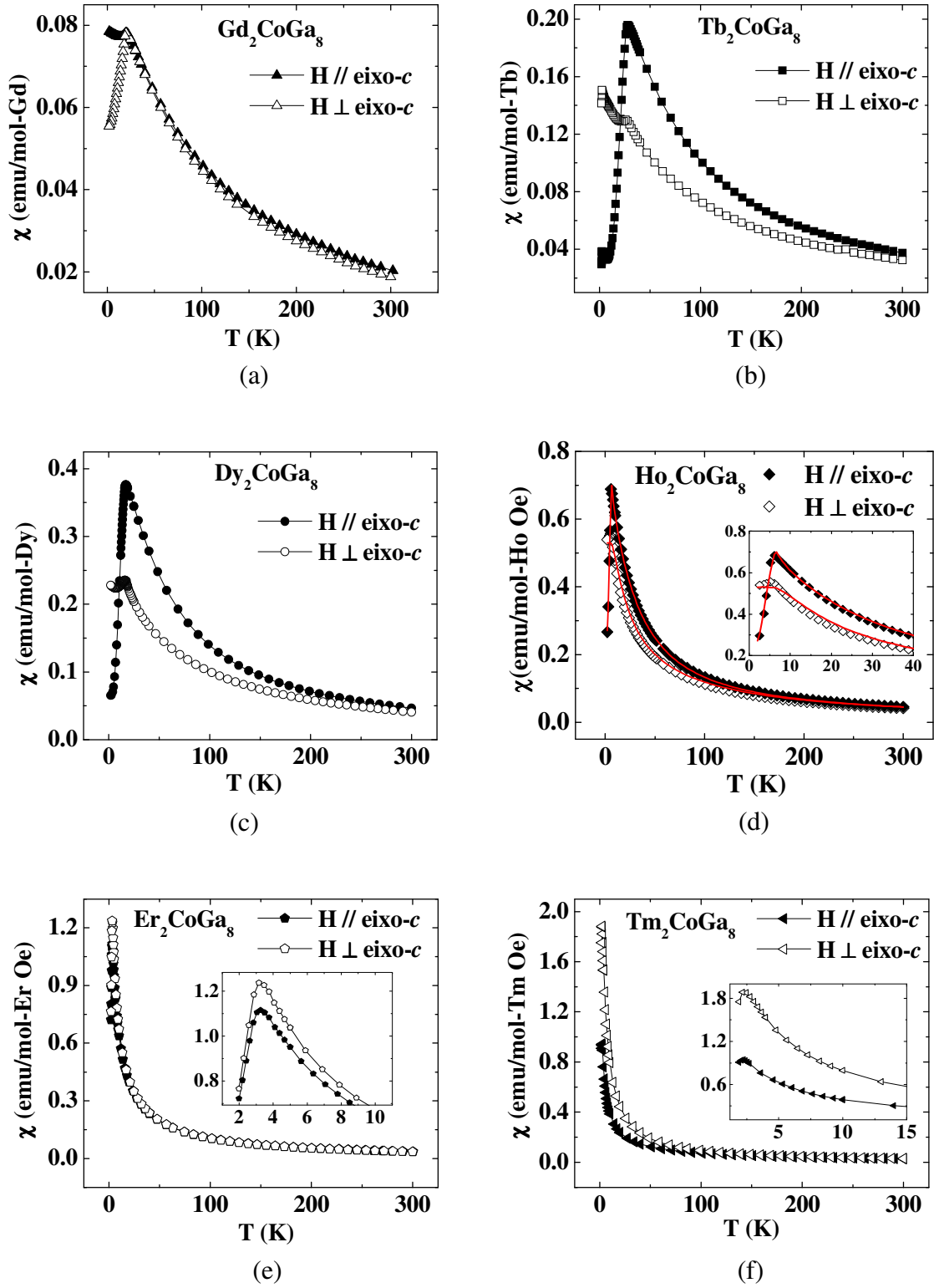


Figura 5.3: Susceptibilidade magnética em função de T, para R_2CoGa_8 , obtido para um campo magnético aplicado de 1 kOe na direção paralela, (símbolos fechados) e perpendicular, (símbolos abertos) ao eixo-c para R = a) Gd; b) Tb; c) Dy; d) Ho; e) Er e f) Tm .

A figura 5.3a mostra $\chi(T)$ para o Gd_2CoGa_8 , onde podemos observar que não existe anisotropia nas curvas de $\chi(T)$ vs T acima de T_N . Isso ocorre porque a configuração eletrônica do Gd^{3+} é $4f^7$, ou seja, o íon possui a camada 4f semi-preenchida ($L = 0$) e portanto não apresenta efeito do campo cristalino tetragonal.

A figura 5.3b mostra a curva de $\chi(T)$ para o Tb_2CoGa_8 , na qual podemos notar a presença de dois picos. O primeiro em $T_N \sim 28$ K representa a temperatura de ordenamento AFM da fase 218. O pico em $T_? \sim 5$ K tem origem desconhecida (podendo estar relacionada a uma transição magnética secundária a baixas temperaturas ou a uma outra fase cristalográfica). Um estudo recente sugere que as componentes c e ab do momento magnético do Tb^{3+} no composto TbCoGa_5 podem orientar de maneira independente, uma em $T_{N1} \sim 36$ K e outra em $T_{N2} \sim 5$ K⁷⁹. As medias de pó de difração de raios-x acusam para a presença de 9 % de fase 115 nas amostras de Tb_2CoGa_8 .

Na figura 5.3d para $R = \text{Ho}$, a linha contínua representa o melhor ajuste do modelo de campo médio incluindo o campo cristalino tetragonal³⁶ do qual obteve-se que, o esquema de níveis é dado por um singlete no estado fundamental, seguido de um singlete como primeiro estado excitado em 6 K. Outros quatro estados próximos em torno de 30 K, um dubleto em 75 K, dois singletos em 90 K e 160 K, seguidos de outros dois dubletos, um 220 K e 230 K, um singlete em 250 K e finalmente um último dubleto em 320 K. Os parâmetros de CEF ($B_2^0, B_4^0, B_4^4, B_6^0, B_6^6$) que produz o esquema obtido acima são: 0.1, 0.0005, 0.01, 0.00007 e 0.00004 K respectivamente para Ho_2CoGa_8 .

Para todos os compostos, ajustes da Lei de Curie-Weiss (C-W) para $T > 150$ K foram feitos e os valores da temperatura de C-W (θ_{CW}) e do momento efetivo (μ_{eff}) em altas- T foi determinado. A tabela 5.2 mostra o valor do μ_{eff} encontrado para os compostos R_2CoGa_8 para $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$.

Exceto para $R = \text{Gd}$, todas as curvas de $\chi(T)$ vs T apresentam anisotropia provenientes dos efeitos de campo cristalino tetragonal^{44,68,69} e possuem o eixo- c como eixo de fácil magnetização, como visto também para os compostos 218 a base de In.

Tabela 5.2: Valor do momento efetivo μ_{eff} em μ_B para os compostos $R_2\text{CoGa}_8$.

R	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
Gd	7.3(5)
Tb	9.6(5)
Dy	10.2(5)
Ho	10.3(5)
Er	9.3(5)
Tm	8.1(5)

Os valores apresentados na tabela 5.2 estão muito próximos dos valores esperados para os íons de R^{3+} e encontrados experimentalmente por Joshi *et al* ⁷⁸.

Um parâmetro interessante para observar como as propriedades magnéticas variam em função da terra-rara é o fator de de Gennes. Esse fator considera que a evolução das propriedades magnéticas das terras-raras devem escalonar com o valor da componente de spin S do momento angular total da terra rara e é dado por: $(g_j - 1)^2 [J(J + 1)]$, onde J é o estado fundamental de cada terra-rara calculado pelas regras de Hund. Entretanto, o fator de de Gennes não leva em consideração efeitos de campo cristalino, efeito Kondo e a dependência espacial e efeitos anisotrópicos no parâmetro de troca efetivo. A figura 5.4 mostra a temperatura de C-W (θ_{CW}) e o valor T_N (obtida das curvas de calor específico que serão mostradas na sequência) em função da terra-rara e o escalonamento de de Gennes normalizado pelo Gd ($S = 7/2$, $L=0$). Essa normalização significa que o fator de de Gennes calculado para o Gd fica igual ao valor de T_N (ou θ_{CW}) observados experimentalmente para o composto com $R = \text{Gd}$.

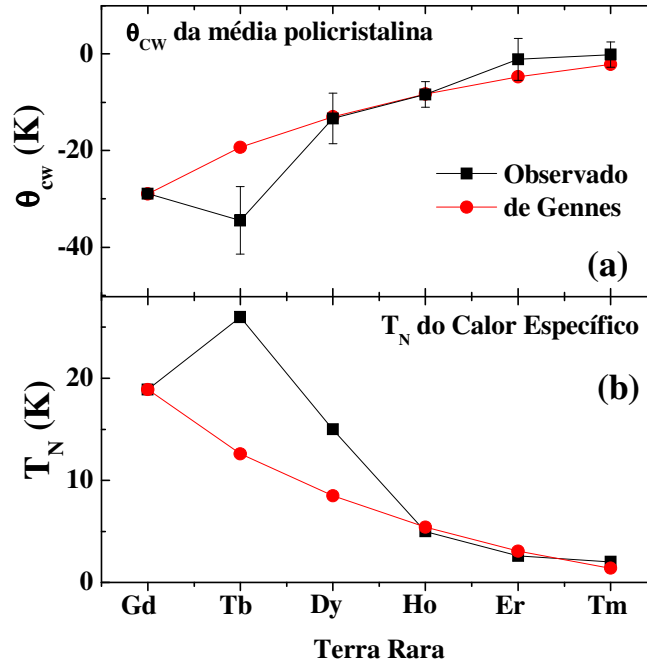
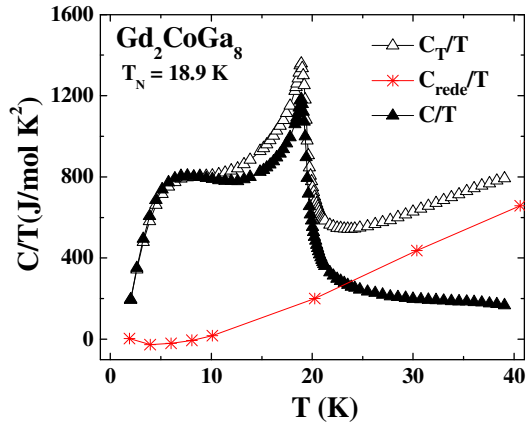


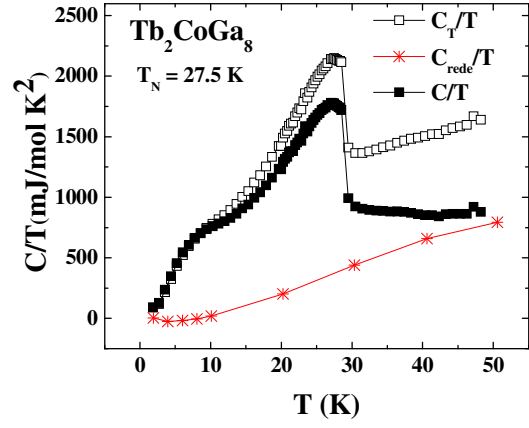
Figura 5.4: a) Dependência da temperatura de C-W (θ_{CW}) e b) T_N observados experimentalmente (quadrados) e o fator de de Gennes (círculos) em função da terra rara para R_2CoGa_8 .

Observamos que as temperaturas de C-W para a série escalam razoavelmente bem segundo o fator de de Gennes, exceto para $R = Tb$; enquanto que os valores de T_N escalam exceto para os compostos com $R = Tb$ e Dy . Esses resultados sugerem que efeitos de campo cristalino afetam de forma mais determinante a temperatura do ordenamento magnético compostos de Tb_2CoGa_8 e Dy_2CoGa_8 , e por essa razão os valores de T_N não seguem o previsto pelo escalonamento de de Gennes. Para o caso do composto de Tb_2CoGa_8 , não podemos eliminar a hipótese que a presença de outra fase cristalina (possivelmente $TbCoGa_5$) pode ser responsável pelo não escalonamento do valor de θ_{CW} .

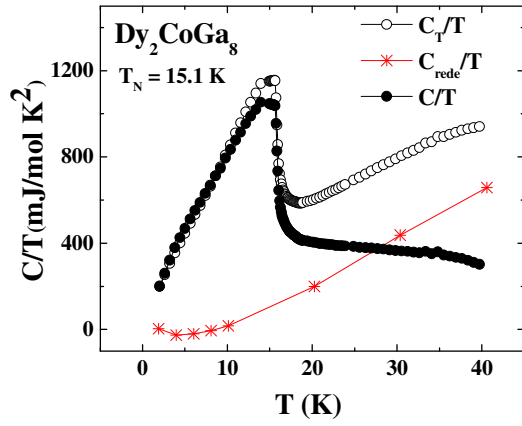
As curvas da evolução do calor específico magnético dividido pela temperatura em função da temperatura para a série R_2CoGa_8 está apresentado na figura 5.5 para $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$. As medidas foram realizadas no equipamento PPMS descrito na seção 3.4. Para obter o calor específico magnético a contribuição do calor específico da rede (fônons), C_{rede} , foi estimada através do calor específico do composto não magnético Y_2CoGa_8 e subtraído do valor total C_T do calor específico de cada composto.



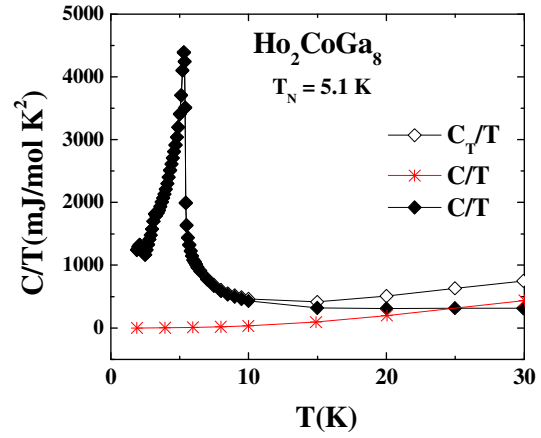
(a)



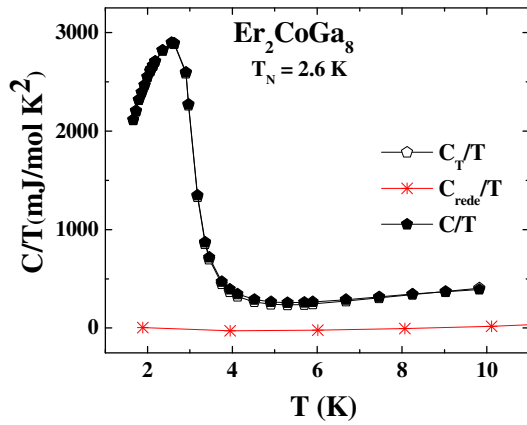
(b)



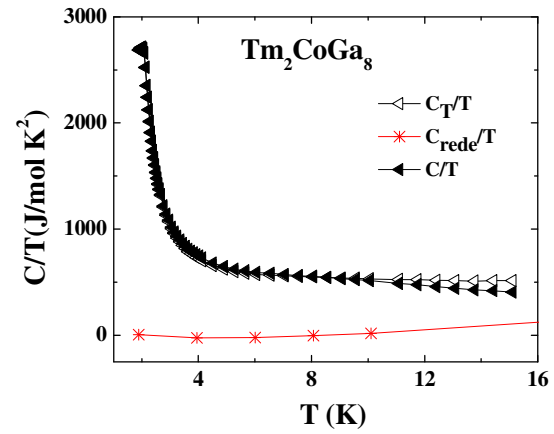
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.5: Calor específico em função de T , para $R_2\text{CoGa}_8$ para $R =$ a) Gd; b) Tb; c) Dy; d) Ho; e) Er e f) Tm.

Os resultados acima mostram o valor da T_N obtida por medidas de calor específico para cada composto da série R_2CoGa_8 . Para $R = Tb$ (fig. 5.5b) é possível observar um ombro para $T \sim 7$ K, que pode estar novamente relacionada à outra fase cristalina. Para $R = Ho$, observou-se um *kink* em $T \sim 2$ K cuja origem é ainda desconhecida.

Para $R = Gd$, observou-se abaixo de T_N um ombro largo na curva de calor específico, este comportamento foi visto para outros compostos AFM a base de $Gd^{80,81}$ e magnéticos a base de Eu^{82} , nos quais essas anomalias são associadas a peculiaridades das excitações magnéticas dentro do estado ordenado ou também a pequenas mudanças na estrutura magnética⁸³.

É possível observar para todas as curvas mostradas na fig. 5.5 que usar o Y_2CoGa_8 para descontar a contribuição do calor específico dos fônons é uma aproximação ruim, no futuro pretendemos repetir estas análises usando o composto não magnético Lu_2CoGa_8 . Por esse motivo, uma análise detalhada da entropia magnética nos compostos dessa série não foi realizada.

As curvas da dependência da resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura dos R_2CoGa_8 para a $R = Gd, Dy$ e Ho , estão apresentados na figura 5.6. O *inset* em cada painel mostra a região de baixas- T .

Os resultados da figura 5.6 mostram que a resistividade em temperatura ambiente para os compostos de R_2CoGa_8 é da ordem de 150-200 $\mu\Omega cm$. No detalhe de baixas- T é possível verificar a presença de anomalias associadas ao ordenamento magnético, onde os valores de T_N encontrados com as medidas de resistividade elétrica concordam muito bem com os valores obtidos pela técnica de calor específico.

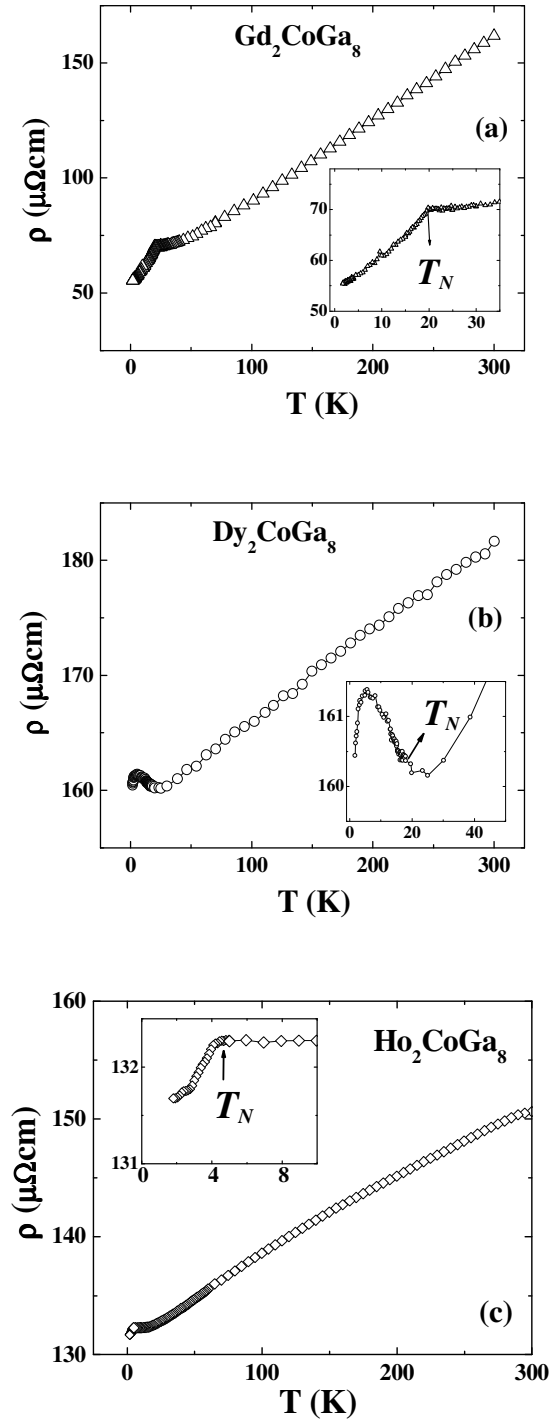


Figura 5.6: Resistividade em função de T para R_2CoGa_8 . a) $\text{R} = \text{Gd}$, b) $\text{R} = \text{Dy}$ e c) $\text{R} = \text{Ho}$.

5.3 Difração magnética de raios-x para Ho_2CoGa_8

O objetivo de estudar a estrutura magnética dos compostos de Ho_2CoGa_8 é comparar se o comportamento microscópico deste sistema segue a mesma tendência vista para os compostos a base de In. Foi visto experimentalmente e explicado teoricamente que para a família dos $\text{R}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $m=1,2$; $n=0,1$; $\text{R} = \text{terra-rara}$) que se a $T_{\text{N,tetr}}$ dos compostos tetragonais for maior que a $T_{\text{N},103}$ do parente cúbico então a direção do momento magnético está ao longo do eixo- c , como é o caso dos compostos a base de Tb e Nd³⁶. Se ao invés $T_{\text{N,tetr}} < T_{\text{N},103}$ então o momento magnético tende a ir na direção do plano- ab , como é o caso dos compostos a base de Ce. Iremos então verificar se a mesma tendência ocorre para os compostos a base de Ga.

Apresentaremos nesse trabalho os experimentos de difração magnética de raios-x para a amostra Ho_2CoGa_8 que foram realizados na linha de Luz XRD2 do LNLS-Campinas-SP descrita na seção 3.7 desta tese. Um cristal de Ho_2CoGa_8 com tamanho aproximado de $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ foi previamente caracterizado e polido com a direção $[100]$ perpendicular à superfície. Em geral estes cristais crescem com a face (001) paralela a superfície, porém em alguns casos é possível conseguir outras direções de crescimento. Os experimentos foram realizados com um feixe incidente com $E = 8071 \text{ eV}$, correspondente à energia da borda de absorção Ho- L_3 , na condição de ressonância. Análises de polarização do feixe difratado foram feitas em todas as medidas utilizando um analisador de polarização com cristal analisador de grafite pirolítico PG (006). Os experimentos foram realizados na configuração vertical do difratômetro com radiação incidente σ .

Os estudos de DMRX para o composto Ho_2CoGa_8 mostraram picos magnéticos ressonantes em energias dipolares e quadrupolares na borda do Ho- L_3 , para temperaturas abaixo de $T = 5.1 \text{ K}$ consistentes com um vetor de propagação $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.

A figura 5.7 mostra a varredura θ_A -scan (*Rocking-Curve*) para o pico magnético $(\frac{5}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ onde observamos as contagens por segundo obtidas no detector em função do ângulo θ do cristal analisador, que para a energia da borda L_3 do Ho tem ângulo de Bragg igual a 43.4° . Na figura estão apresentados os canais de polarização σ - σ' (símbolo aberto) e σ - π' (símbolo fechado) medidos em $T = 2.0 \text{ K}$.

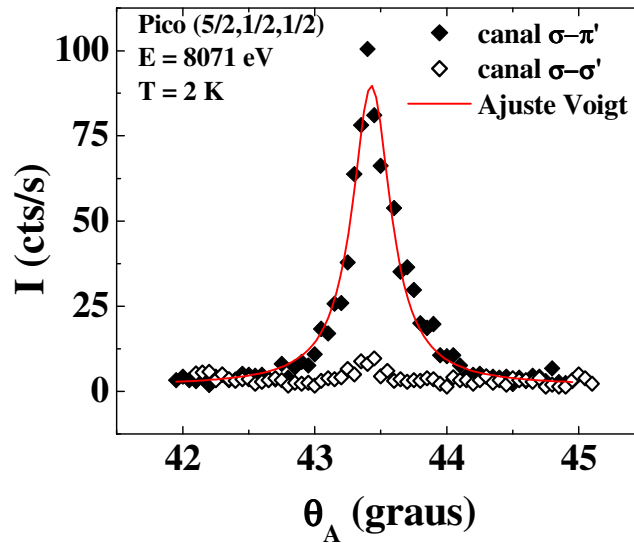


Figura 5.7: Varredura θ_A do cristal analisador do pico magnético $(5/2 \ 1/2 \ 1/2)$ para $T = 2.0$ K para o canal $\sigma\text{-}\sigma'$ e $\sigma\text{-}\pi'$, na energia da borda Ho-L_3 para a amostra de Ho_2CoGa_8 . A linha indica o ajuste de uma função Voigt.

A figura 5.7 mostra que a intensidade do pico é praticamente nula pra o canal $\sigma\text{-}\sigma'$ como previsto pela teoria da seção 2.7.1. A pequena intensidade que se vê é devido ao fato do ângulo de Bragg do cristal analisador não ser exatamente 45° para a energia em questão, dessa maneira um pouco de intensidade é detectada no canal $\sigma\text{-}\sigma'$. Na fig. 5.7 a linha representa o ajuste de uma função Voigt e o valor da largura a meia altura (FWHM) foi determinada como sendo 0.3° , indicando que o monocristal possui uma qualidade um pouco pior que os cristais de $\text{Ce}_2\text{18}$ vistos na seção 4.2.1 (0.05°).

A dependência da intensidade em função da temperatura para a reflexão magnética $(3/2 \ 1/2 \ 1/2)$ está apresentada na figura 5.8, medida para a temperatura aumentando de $2.0 - 5.2$ K no canal $\sigma\text{-}\pi'$. Em cada temperatura uma varredura $\theta\text{-}2\theta$ foi realizada e um ajuste foi feito para obter a intensidade integrada. Na figura 5.8 está representado o valor do momento magnético dos íons de Ho^{3+} que é proporcional à raiz quadrada da intensidade integrada.

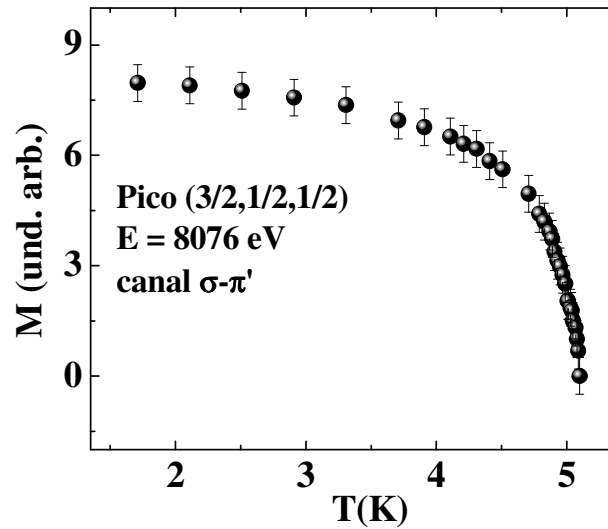


Figura 5.8: Dependência em temperatura do momento magnético dos íons de Ho^{3+} (proporcional à raiz quadrada da intensidade integrada) para $T = 2.0 - 5.2$ K na energia Ho- L_3 no canal $\sigma\text{-}\pi'$.

Podemos observar do resultado da figura 5.8 que conforme a temperatura aumenta a intensidade do pico magnético (proporcional ao momento magnético efetivo dos íons de Ho^{3+}) diminui até desaparecer em $T_N = 5.1$ K. O decréscimo suave da intensidade em função da temperatura ao se aproximar de T_N indica que transição de fase é de segunda ordem.

A forma de linha do pico de ressonância da borda de absorção Ho- L_3 está apresentada na figura 5.9 para as reflexões magnéticas $(5/2 \ 1/2 \ 1/2)$ e $(7/2 \ -1/2 \ 5/2)$, as medidas foram realizadas no canal $\sigma\text{-}\pi'$ em $T = 2.0$ K.

As medidas apresentada na fig. 5.9 mostram que ambas as reflexões possuem aumento ressonante da intensidade magnética, porém em energias diferentes. Para o pico $(5/2 \ 1/2 \ 1/2)$ (triângulos) o máximo do aumento ressonante é observado em $E = 8076$ eV o qual é apenas alguns eV maior que o valor da borda Ho- L_3 , revelando o caráter dipolar (E1) desta transição de estados de $2p_{1/2} \rightarrow 5d$. Já a ressonância da reflexão $(7/2 \ -1/2 \ 5/2)$ mostra um pico menor para a mesma energia correspondente à transição dipolar E1, porém observa-se outro pico em $E = 8068$ eV. Este segundo pico pode ser associado à transição quadrupolar (E2) do estado $2p_{3/2}$ para um estado intermediário $4f$. A transição quadrupolar do Ho foi vista também em outros sistemas como Ho^{84} puro, HoMn_2O_5 ⁸⁵ e

HoMnO_3 ⁸⁶. O fato de duas reflexões apresentarem diferentes ressonâncias é um fato inesperado e ainda não entendido dentro deste trabalho.

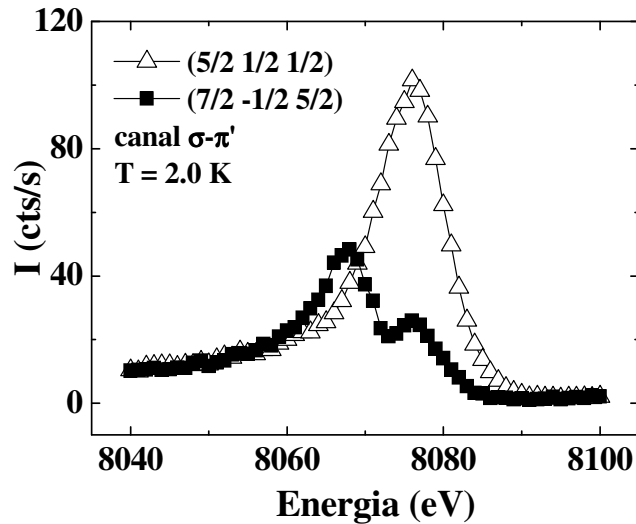


Figura 5.9: Forma de linha do pico de ressonância das reflexões magnéticas $(5/2 \ 1/2 \ 1/2)$ e $(7/2 \ -1/2 \ 5/2)$ medidas no canal $\sigma\text{-}\pi'$ em torno da borda Ho-L_3 .

Os resultados mostrados nas figs 5.7-5.9 comprovam o caráter magnético das reflexões do tipo $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ devido à existência de um ordenamento AFM abaixo de $T = 5.1 \text{ K}$ que duplica a célula unitária química nas três direções. Como a estrutura tetragonal do Ho_2CoGa_8 contém dois íons de Ho^{3+} por célula unitária, o fato da sub-rede magnética duplicar a célula química na direção $[001]$ faz com que dois possíveis modelos de acoplamento ao longo do eixo- c sejam possíveis: Modelo 1) Sequência $++--$, $++--$, ... e Modelo 2) Sequência $+-+-$, $+-+-$, ... ; sendo que os símbolos $+$ e $-$ representam a orientação relativa do spin de um íon de Ho^{3+} com relação ao seu vizinho.

Para determinar completamente a estrutura magnética do composto Ho_2CoGa_8 é necessário encontrar a orientação do momento magnético dos íons de Ho^{3+} com relação à célula unitária. Para isto diversas reflexões magnéticas do tipo $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ foram medidas e suas intensidades foram comparadas às intensidades calculadas teoricamente pelo modelo descrito na seção 2.7.1, onde a equação 2.39 foi usada para calcular as intensidades teóricas. As medidas dos picos magnéticos foram feitas na configuração vertical do difratômetro (detalhes na seção 3.7) com radiação incidente σ refletida π' , ou seja

calculamos o termo da matriz de polarização $-(\hat{k}' \cdot \hat{s}_n)$ da equação 2.38. A amostra foi colocada no difratômetro com a direção [100] paralela à direção de incidência do feixe e as reflexões foram medidas em $T = 2.0$ K na borda L_3 na energia E1.

Sete picos magnéticos foram medidos e usados no cálculo do modelo, destes picos quatro têm $l = 1/2$: $(3/2 \ 1/2 \ 1/2)$, $(5/2 \ 1/2 \ 1/2)$, $(5/2 \ -3/2 \ 1/2)$ e $(7/2 \ 1/2 \ 1/2)$; e três têm $l = 5/2$: $(5/2 \ -3/2 \ 5/2)$, $(7/2 \ -1/2 \ 5/2)$ e $(7/2 \ -3/2 \ 5/2)$. A figura 5.10 mostra a intensidade experimental normalizada em função do módulo do vetor do espaço recíproco Q , juntamente com os resultados calculados usando o modelo da equação 2.39 considerando quatro diferentes casos, baseados nos modelos de acoplamento dos íons de Ho^{3+} ao longo do eixo- c e da direção do momento com relação à célula unitária: 1) Modelo 1 com os momentos magnéticos alinhados ao longo da direção- a ; 2) Modelo 2 com os momentos magnéticos alinhados ao longo da direção- a ; 3) Modelo 1 com os momentos magnéticos alinhados ao longo da direção- c ; e 4) Modelo 2 com os momentos magnéticos alinhados ao longo da direção- c .

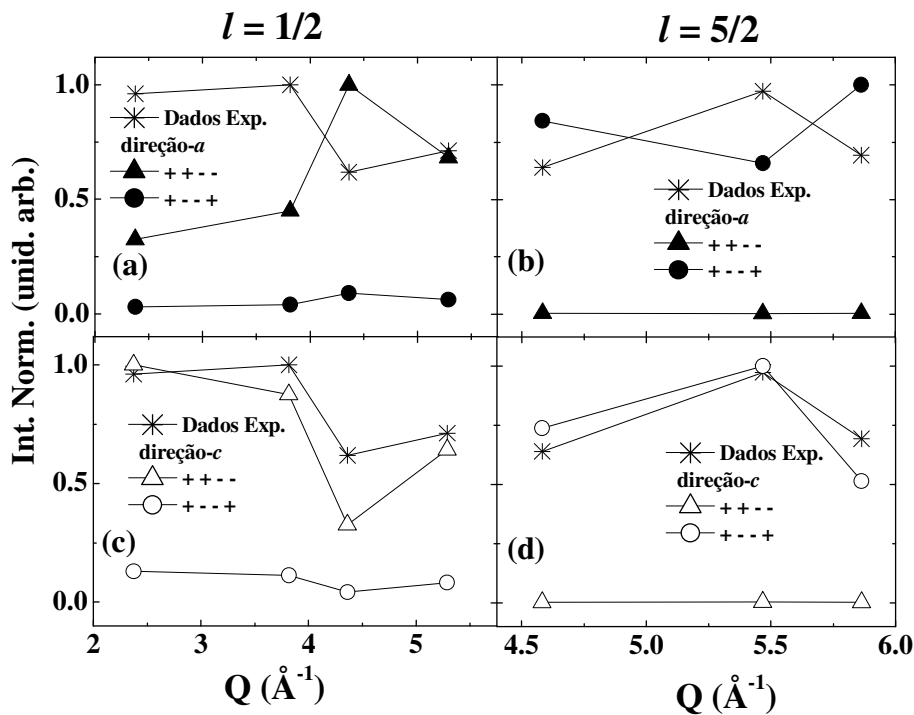


Figura 5.10: Intensidade normalizada em função de Q para as reflexões do tipo $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ medidas em 2.0 K, na energia da borda Ho- L_3 , no canal de polarização σ - π' .

Comparando os resultados experimentais da Fig. 5.10 com os quatro casos diferentes calculados usando a equação 2.43, os resultados sugerem que o momento magnético está alinhado ao longo do eixo-*c*, entretanto ainda não foi possível determinar qual a orientação relativa dos spins dos íons de Ho^{3+} na direção-*c*, pois como os resultados mostram, para os picos com $l = \frac{1}{2}$ a sequência que melhor ajusta os dados experimentais é $++--$ (fig. 5.10c); entretanto para $l = \frac{5}{2}$ o melhor ajuste usa a sequência $+-+-$ (fig. 5.10d), ambas para usando os momentos alinhados na direção-*c*.

O resultado mais intrigante é como diferentes valores de *Q* podem seguir diferentes orientações magnéticas e também ter diferentes perfis de ressonância (fig. 5.9). Uma possível explicação pode ser sugerida baseada em algumas hipótese conhecidas: para a difração magnética ressonante, a ressonância dipolar sonda o magnetismo das camadas *5d* enquanto que a quadrupolar sonda o magnetismo das camadas *4f* do Ho. É também conhecido que a camada *5d* tem uma extensão espacial maior que as camadas *4f* e conseqüentemente os fatores de forma da *5d* cai mais rapidamente para altos valores do vetor de onda transferido⁸⁷. O que estaria acontecendo então é uma diferenciação da contribuição do magnetismo da camada *5d* para um determinado valor de **Q** e da contribuição do magnetismo da camada *4f* para outros valores de **Q**. Experimentos futuros serão realizados para podermos determinar completamente a estrutura magnética do composto de Ho_2CoGa_8 , como por exemplo análises azimutais e medidas na borda de ressonância L_2 .

A comparação dos resultados obtidos para o Ho_2CoGa_8 , com os resultados mais gerais de efeitos de CEF na evolução das propriedades magnética da família $\text{R}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($\text{M} = \text{Co, Rh, Ir}$; $m = 1,2$; $n = 0,1$; $\text{R} = \text{terra-rara}$) sugere que este sistema segue a mesma tendência de efeitos de CEF em T_N encontrado para os compostos a base de In com $\text{R} = \text{Nd e Tb}$. Isso porque o Ho_2CoGa_8 possui o mesmo vetor de propagação e aparentemente a mesma orientação do momento magnético, além do valor T_N do Ho_2CoGa_8 ser menor do que no seu parente monocamada HoCoGa_5 ($T_N = 9.5 \text{ K}$).⁶⁹

Capítulo 6 - Considerações Finais

Este trabalho de tese de doutoramento demandou uma intensa atividade em síntese de monocristais de materiais inéditos e estudos de diversas técnicas experimentais com o meu completo envolvimento. Várias interpretações se encontram em aberto, mas os efeitos sistemáticos observados em função dos estudos com os diferentes dopantes são de extrema utilidade no entendimento do cenário geral da relação entre AFM, Efeito Kondo e efeitos de CEF nos materiais tratados nesse trabalho.

Nesta tese foram apresentados os resultados experimentais e discussões das propriedades físicas de compostos da família de férmions pesados Ce_2MIn_8 ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) dopados com Cd, Sn e Ga no sítio do In e compostos intermetálicos da família R_2CoGa_8 ($\text{R} = \text{terra-rara}$). As amostras foram sintetizadas pelo método de fluxo metálico com o elemento In (ou Ga para os R_2CoGa_8) sendo usado como excesso. Foram estudadas propriedades macroscópicas usando técnicas de medida de susceptibilidade magnética, calor específico, resistividade elétrica e resistividade elétrica com aplicação de pressão hidrostática. Propriedades microscópicas foram investigadas através de caracterizações estruturais por difração de pó de raios-x, e determinação da estrutura magnética por difração magnética de raios-x e nêutrons.

Para os Ce_2MIn_8 ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) dopados com Cd, Sn e Ga, os resultados encontrados foram discutidos qualitativamente dentro do modelo de Doniach¹ e levando-se em consideração os efeitos do CEF tetragonal observados na família $\text{R}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $m=1,2$; $n=0,1$; $\text{R} = \text{terra-rara}$) e tratados teoricamente no modelo de campo médio de Garcia *et al*³⁶. Observou-se que cada dopante age de uma maneira distinta resultando em diferentes efeitos nas propriedades físicas do estado fundamental destes compostos quando comparados aos sistemas não dopados.

A dopagem com Cd mostrou que esta substituição química favorece o AFM nestes compostos através do aumento da temperatura de ordenamento magnético. Os resultados sugerem que T_N é dominado pelo *tuning* eletrônico que diminui a densidade de carga local no sítio do Ce^{3+} e favorece a interação tipo RKKY em detrimento ao efeito Kondo. As discussões sugerem que o dubleto fundamental do Ce^{3+} é pouco afetado pela dopagem de Cd uma vez que a estrutura magnética se modifica fracamente com a dopagem. Entretanto os resultados obtidos para a temperatura de máximo das curvas de resistividade elétrica sugerem que T_{MAX} é dominado pelos estados excitados de CEF que devem aumentar em energia, causando um ligeiro aumento de T_{MAX} invés da diminuição. A entropia segue o comportamento da T_N (ou seja, aumenta pelo favorecimento do ordenamento magnético), mas não recupera a entropia total do dubleto fundamental, mostrando que o momento efetivo dos íons de Ce^{3+} ainda está parcialmente compensado pelo efeito Kondo. Verificou-se também que o Cd diminui a densidade de carga local no sítio do Ce^{3+} e favorece a interação tipo RKKY para os compostos 218 e 115, mostrando que sua ação é bastante robusta, pois mesmo partindo-se de diferentes estados fundamentais, foram encontrados resultados similares.

Em contrapartida, a dopagem com Sn aumenta a hibridização, ou seja, favorece o efeito Kondo. Observou-se que o fato da T_N diminuir em função da dopagem com Sn e de T_{MAX} aumentar, sugerem que a substituição de In por Sn é muito mais efetiva no aumento do efeito Kondo e que isto se sobrepõe a todos os outros efeitos, como efeitos de CEF, por exemplo.

Verificou-se que a dopagem com Ga também aumenta a hibridização, favorecendo o efeito Kondo através da pressão química, por isso a T_N diminui. Porém como a evolução de T_{MAX} e da entropia estão ao contrário do esperado e, dentro do modelo proposto, pressupõe-se que eles estão sendo afetados por efeitos de CEF. Uma explicação é que o CEF poderia estar agindo no primeiro dubleto excitado de modo a diminuir sua energia o que causaria o deslocamento de T_{MAX} para baixas temperaturas e proporcionaria um aumento da entropia magnética em baixas temperaturas em função da concentração de Ga.

As explicações sugeridas para os resultados experimentais observados só poderão ser comprovadas através de medidas que determinem diretamente o esquema de níveis de

energia destes compostos, como é o caso do espalhamento inelástico de nêutrons em condições instrumentais apropriadas para amostras muito absorvedoras. Realizar estas medidas em amostras da família Ce_2MIn_8 ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) puros e dopados com Cd, Sn e Ga é uma das perspectivas futuras deste trabalho. Simulações dos dados de susceptibilidade magnética usando o modelo da Ref. 36 também serão utilizadas em conjunto com a obtenção do esquema de CEF através de uma medida direta.

Além disso, estudos combinados de pressão e dopagem química também são muito interessantes para ampliar o entendimento do papel microscópico dos dopantes no estado fundamental destes compostos uma vez que diferentes estados podem ser sintonizados muito facilmente nestes sistemas. Por exemplo, pretendemos desenvolver estudos combinados de pressão e dopagem para a família dos 218, onde já possuímos amostras com diferentes dopagens que geram a mesma supressão da T_N para a amostra de Ce_2RhIn_8 . No caso, temos cristais de $(\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{RhIn}_8$ e $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Ga}_x$ para os quais foram escolhidas as concentrações adequadas de x para a qual obtivemos $T_N = 2.1 \text{ K}$. O objetivo é investigar a evolução do estado antiferromagnético com a pressão quando o composto é perturbado de duas maneiras distintas.

Outro ponto interessante do nosso trabalho foi o estudo dos compostos a base de Ga, R_2CoGa_8 , para os quais mostrou-se a evolução das propriedades magnéticas em função da mudança da terra-rara. Verificou-se que também esta série segue as mesmas propriedades observadas para os compostos à base de In, observado experimentalmente em trabalhos recentes. Em fase final de análise, os estudos sugerem que a estrutura magnética destes compostos segue a mesma tendência vista para os compostos a base de In, com mesmo tipo de vetor de propagação e direção do momento magnético similares. Isso sugere que dentro de uma mesma simetria, os compostos a base de as terras-raras tem comportamentos similares, dominados pelo campo cristalino tetragonal.

Esse resultado é importante porque a simetria do estado fundamental de CEF pode ser relevante na origem das flutuações magnéticas que supostamente mediam a SC não convencional encontrada em vários compostos de Ce nessas famílias e outras séries com estruturas cristalinas tetragonais (*e.g.* estrutura tipo 1-2-2).

Também no caso dos compostos de Ga, futuramente pretendemos, a partir dos dados de calor específico e susceptibilidade magnética fazer ajustes de um modelo que

leva em consideração a Hamiltoniana de campo cristalino tetragonal e desta maneira estudar os níveis de energia destes compostos.

A partir do conhecimento adquirido no estudo de compostos do tipo férmions pesados e intermetálicos, pretende-se também partir para o desenvolvimento de novos materiais que não se restringe apenas à síntese, mas também à criação de compostos e aperfeiçoamento das técnicas. Baseados em todo o aprendizado desta tese pretendemos desenvolver novos materiais que possam ter propriedades estruturais similares, porém buscando uma evolução, por exemplo, da temperatura crítica supercondutora.

Apêndice A

Neste apêndice estão listados os trabalhos publicados em revistas internacionais indexadas que foram realizados durante o período de tese de doutorado.

C. Adriano, R. Lora-Serrano, C. Giles, F. de Bergevin, J. C. Lang, G. Srajer, C. Mazzoli, L. Paolasini, P. Pagliuso, “*Magnetic structure of Sm_2IrIn_8 determined by x-ray resonant magnetic scattering*”, Phys. Rev. B **76** 104515 (2007).

C. Adriano, L. Mendonça-Ferreira, E. M. Bittar, P. G. Pagliuso, “*Crystal structure and low temperature physical properties of Ho_2CoGa_8 intermetallic antiferromagnet*”, J. Appl. Phys., **103** 07B712 (2008).

J. S. G. Duque, **C. Adriano**, R. Lora-Serrano, C. Rettori, R. R. Urbano, J. L. Sarrao, S. B. Oseroff, P. G. Pagliuso, “*Electron spin resonance of Gd^{3+} in $\text{Gd}_m\text{M}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($M=\text{Rh}$, Ir ; $n=0,1$; $m=1,2$) antiferromagnets*”, J. Appl. Phys., **103** 07B733 (2008).

E. N. Hering, H. A. Borges, S. M. Ramos, M. B. Fontes, E. Baggio-Saitovich, E. M. Bittar, L. Mendonça-Ferreira, R. Lora-Serrano, **C. Adriano**, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson. “*Two superconducting phases in the bi-layered alloys $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$* ”, Physica B: Condensed Matter **403**, 780 (2008).

R. Lora-Serrano, V. F. Correa, **C. Adriano**, C. Giles, J. G. S. Duque, E. Granado, P. G. Pagliuso, T. P. Murphy, E. C. Palm, S.W. Tozer, A. H. Lacerda, J. L. Sarrao, “*First order magnetic transition and magnetoelastic effects in Sm_2IrIn_8* ”, Physica B: Condensed Matter **403**, 1365 (2008).

R. Lora-Serrano, D. J. Garcia, E. Miranda, **C. Adriano**, J. S. G. Duque, P. G. Pagliuso, “*La-dilution effects in antiferromagnetic TbRhIn₅ single crystals*”, Phys. Rev. B, **79**, 024422 (2009).

J. S. G. Duque, E. M. Bittar, **C. Adriano**, C. Giles, L. M. Holanda, R. Lora-Serrano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, C. A. Perez, R. W. Hu, C. Petrovic, S. Maquilon, Z. Fisk, D. L. Huber, S. B. Oseroff, “*Magnetic Field dependence and bottlenecklike behavior of the ESR spectra in YbRh₂Si₂*”, Phys. Rev. B **79**, 035122 (2009).

C. Adriano, C. Giles, L. Mendonça-Ferreira, F. de Bergevin, C. Mazzoli, L. Paolasini, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, “*Low temperature magnetism of Cd-doped Ce₂RhIn₈ heavy fermion antiferromagnet*”, Physica B, **404** 3014 (2009).

C. Adriano, C. Giles, L. N. Coelho, G. A. Faria, P. G. Pagliuso, “*Magnetic structure of Ho₂CoGa₈ determined by x-ray resonant magnetic scattering*”, Physica B, **404** 3289 (2009).

L. M. Holanda, J. G. S. Duque, E. M. Bittar, **C. Adriano**, P. G. Pagliuso, C. Rettori, R. W. Hu, C. Petrovic, S. Maquilon, Z. Fisk, D. L. Huber, S.B. Oseroff, “*Field-dependent collective ESR mode in YbRh₂Si₂*”, Physica B, **404** 2964 (2009).

R. Lora-Serrano, D. J. Garcia, E. Miranda, **C. Adriano**, L. Bufaiçal, J. S. G. Duque, P. G. Pagliuso, “*Doping effects on the magnetic properties of NdRhIn₅ intermetallic antiferromagnet*”, Physica B, **404** 3059 (2009).

C. Adriano, C. Giles, L. N. Coelho, F. de Bergevin, C. Mazzoli, L. Paolasini, J. W. Lynn, W. Ratcliff, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, “*Cd-doping effects in Ce₂MIn₈ (M = Rh, Ir) heavy fermion compounds*”, a ser submetido para a revista Physical Review B.

E. N. Hering, H. A. Borges, S. M. Ramos, M. B. Fontes, E. Baggio-Saitovich, M. A. Continentino, E. M. Bittar, L. Mendonça-Ferreira, R. Lora-Serrano, **C. Adriano**, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson. “*Residual superconducting phases in the disordered alloys Ce₂Rh_{1-x}Ir_xIn₈*”, a ser submetido para a revista Physical Review B.

Referências Bibliográficas

- ¹ S. Doniach, *Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena*, ed. R.D. Parks (Plenum, New York, 1977) .
- ² G.R. Stewart, Rev. of Mod. Phys. 73 (4): 797-855 OCT 2001.
- ³ A. J. Shofield; Contemporary Physics, **40** (2) (1999) 95-115, M.A.Continentino, Phys. Rev. B. **47** (1993) 11587; M. A. Continentino, G. M. Japiassu and A. Troper, Phys. Rev. B. **39** (1989) 9734.
- ⁴ P. Coleman P. and A. J. Schofield, Nature **433**, 226-229 (2005).
- ⁵ Robert H. Heffer and Michael R. Normal, Comments Condens. Matters Phys. 17, 361 (1996).
- ⁶ N. Mathur, F. M. Groshe, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. H. G. G. Lonzarich, Nature , **39** (1998).
- ⁷ H. Hegger, C. Petrovic, E.G. Moshopoulou, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk and J. D. Thompson, Phys. Rev. Lett.**84**, 4986 (2000).
- ⁸ C. Petrovic, R. Movshovich, M. Jaime, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, J. D. Thompson and Z. Fisk, Europhys. Lett. **53** 354-359 (2001).
- ⁹ C. Petrovic, P.G. Pagliuso, M.F. Hundley, R. Movshovich, J.L. Sarrao, J.D. Thompson and Z. Fisk, J. Phys.: Condens. Matter **13** L337 (2001).
- ¹⁰ P. G. Pagliuso, C. Petrovic, R. Movshovich, D. Hall, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, Phys. Rev. B **64** (2001) 100503(R), P.G. Pagliuso, R. Movshovich, A.D. Bianchi, M. Nicklas, N.O. Moreno, J.D. Thompson, Physica B **312-313**, 129 (2002).
- ¹¹ J.L. Sarrao, L. A. Morales, J. D. Thompson, B. L. Scott, G. R. Stewart, F. Wastin, J. Rebizant, P. Boulet, E. Colineau, and G. H. Lander, Nature **420** (6913), 297-299 (2002).

-
- ¹² E.D.Bauer, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, L. A. Morales, F.Wastin, J. Rebizant, J. C. Griveau, P. Javorsky, P. Boulet, E. Colineau, G. H. Lander, and G. R. Stewart¹, Phys. Rev. Lett. **93**, 147005 (2004).
- ¹³ N.J. Curro, T. Caldwell, E. D. Bauer, L. A. Morales, M. J. Graf, Y. Bang, A. V. Balatsky, J. D. Thompson, and J. L. Sarrao, Nature **434**, 622-625 (2005).
- ¹⁴ R. A. Fisher, F. Bouquet, N. E. Phillips, M. F. Hundley, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, Z. Fisk, J. D. Thompson, Phys. Rev. B **65**, 224509 (2002).
- ¹⁵ P.G. Pagliuso, N.O. Moreno, N.J. Curro, J.D. Thompson, M.F. Hundley, J.L. Sarrao, Z. Fisk, Phys. Rev. B **66** 054433, (2002).
- ¹⁶ W. Bao, A.D. Christianson, P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, A.H. Lacerda, J.W. Lynn, Physica B **312–313**, 120, (2002) .
- ¹⁷ M. Daniel, E. D. Bauer, S.-W. Han, C. H. Booth, A.L. Cornelius, P. G. Pagliuso and J. L. Sarrao, Phys. Rev. Lett. **95**, 016406 (2005).
- ¹⁸ L.Mendonça-Ferreira, T. Park, V. Sidorov, M. Nicklas, E. M. Bittar, R. Lora-Serrano, E. N. Hering, S. M. Ramos, M. B. Fontes, E. Baggio-Saitovich, Hanoh Lee, J. L. Sarrao, J. D. Thompson and P. G. Pagliuso, Phys. Rev. Lett. **101**, 017005 (2008).
- ¹⁹ E. D. Bauer F. Ronning, C. Capan, M. J. Graf, D. Vandervelde, H. Q. Yuan, M. B. Salamon, D. J. Mixson, N. O. Moreno, S. R. Brown, J. D. Thompson, R. Movshovich, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, and S. M. Kauzlarich, Phys. Rev. B **73**, 245109 (2006).
- ²⁰ S. M. Ramos, M. B. Fontes, A. D. Alvarenga, E. Baggio-Saitovitch, P.G. Pagliuso, E. D. Bauer, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, M. A. Continentino, Physica B **359-361**, 398-400 (2005).
- ²¹ L. D. Pham, Tuson Park, S. Maquilon, J. D. Thompson, and Z. Fisk, Phys. Rev. Lett. **97**, 056404 (2006).
- ²² M. Nicklas, O. Stockert, T. Park, K. Habicht, K. Kiefer, L. D. Pham, J. D. Thompson, Z. Fisk, F. Steglich, Phys. Rev. B **70**, 014511 (2004).
- ²³ R. R. Urbano, B.-L. Young, N. J. Curro, J. D. Thompson, L. D. Pham and Z. Fisk, Phys. Rev. Lett., **99**, 146402 (2007).

-
- ²⁴ N.O. Moreno, M.F. Hundly, P.G. Pagliuso, R. Movshovich, N. Nicklas, J.D. Thompson, J.L. Sarrao and Z. Fisk, *Physica B* **312-313**, 274 (2002).
- ²⁵ J. D Thompson, R. Movshovich, Z. Fisk, F. Bouquet, N. J. Curro, R. A. Fisher, P. C. Hammel, H. Hegger, M. F. Hundley, M. Jaime, P. G. Pagliuso, C. Petrovic, N. E. Phillips, J. L. Sarrao, *J. Magn. Magn. Mat.* **226**, 5 (2001);
- ²⁶ M. Nicklas, V. A. Siderov, H. A. Borges, P. G. Pagliuso, C. Petrovic, Z. Fisk, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* **67**, 020506(R) (2003).
- ²⁷ G. F. Chen, S. Ohara, M. Hedo, Y. Uwatoko, K. Saito, M. Sorai, and I. Sakamoto, *J. Phys. Soc. Japan* **71** (12): 2836-2838 (2002).
- ²⁸ G. D. Morris, R. H. Heffner, N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, S. R. Dunsinger, G. J. Nieuwenhuys, D. E. Maclaughlin, O. O. Bernal, *Phys. Rev. B*, Vol. **69**, 214415 (2004).
- ²⁹ E. N. Hering, H. A. Borges, S. M. Ramos, M. B. Fontes, E. Baggio-Saitovich, E. M. Bittar, L. Mendonça Ferreira, R. Lora-Serrano, C. Adriano, P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, *Physica B*, **403**, 780-782 (2008).
- ³⁰ E. N. Hering, H. A. Borges, S. M. Ramos, M. B. Fontes, E. Baggio-Saitovich, E. M. Bittar, L. Mendonça Ferreira, R. Lora-Serrano, C. Adriano, M. A. Continentino, P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, para ser submetido para a revista *Phys. Rev. B*.
- ³¹ C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons Inc, New York (1996).
- ³² S. Blundel, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press Inc, New York (2001).
- ³³ A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- ³⁴ K. N. R. Taylor e M. I. Darby. *Physics of Rare Earth Solids*. London: Chapman and Hall, 1972.
- ³⁵ R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer Series on Solid-State Sciences, Vol. 46, Springer, Berlin (1983).

-
- ³⁶ P. G. Pagliuso, D. J. Garcia, E. Miranda, E. Granado, R. Lora Serrano, C. Giles, J. G. S. Duque, R. R. Urbano, C. Rettori, J. D. Thompson, M. F. Hundley, and J. L. Sarrao, J. Appl. Phys. **99**, 08P703 (2006).
- ³⁷ J. Hass, J. H. de Boer e G.J. van den Berg, Physica 1, 1115 (1934).
- ³⁸ P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- ³⁹ J. Kondo, Prog. Theor. Phys. **32** 37 (1964).
- ⁴⁰ . De Bergevin and M. Brunel, Acta Cryst. **A37**, 314 (1981).
- ⁴¹ D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, Prentice Hall, New Jersey (1999).
- ⁴² Hill and McMorro, Acta Cryst. **A52**, 236-244 (1996)
- ⁴³ J. P. Hannon, G. T. Trammel, M. Blume, and D. Gibbs, Phys. Rev. Lett, **61**, 1245 (1988);
- ⁴⁴ R. Lora-Serrano, C. Giles, E. Granado, D. J. Garcia, E. Miranda, O. Agüero, L. Mendonça-Ferreira, J. G. S. Duque, P. G. Pagliuso, Phys. Rev. B **74**, 214404 (2006).
- ⁴⁵ C. Adriano, R. Lora-Serrano, C. Giles, F. de Bergevin, J. C. Lang, G. Srajer, C. Mazzoli, L. Paolasini, P. G. Pagliuso, Phys. Rev. B **76**, 104515 (2007).
- ⁴⁶ E. Granado, P. G. Pagliuso, C. Giles, R. Lora-Serrano, F. Yokaichiya and J. L. Sarrao, Phys. Rev. B **69**, 144411 (2004).
- ⁴⁷ D. Mannix, P.C. de Camargo, C. Giles, A.J.A. de Oliveira, F. Yokaichiya, C. Vettier, Eur. Phys. J. B **20**, 19-25 (2001).
- ⁴⁸ C. Adriano, C. Giles, L. N. Coelho, G. A. Faria, P. G. Pagliuso, Physica B **404**, 3289 (2009).
- ⁴⁹ http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants/atten2.html .
- ⁵⁰ G. L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering* (Dover Publications, INC. Mineola, New York, 1996).
- ⁵¹ G. Shirane, S. M. Shapiro, and J. M. Tranquada, *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer, Basic Techniques* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- ⁵² Wei Bao, P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao, J. D. Thompson and Z. Fisk, Phys. Rev. B **64**, 020401(R) (2001).

-
- ⁵³ Z. Fisk e J. P. Remeika. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 12. Editores: K.A. Gschneider Jr. e L. Eying. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989.
- ⁵⁴ P. C. Canfield e Z. Fisk, *Philos. Mag.* B 65, 1117 (1992).
- ⁵⁵ GSAS - Generalized Structure Analysis System. Autores: Allen C. Larson e Robert B. von Dreele, LANSCE, MS-H805, Los Alamos National Laboratory Los Alamos, NM 87545 USA;
- ⁵⁶ B. D. Josephson, *Phys. Letters* 1, 251 (1962).
- ⁵⁷ B. D. Josephson, *Adv. Phys.* 14, 419 (1965).
- ⁵⁸ MPMS User's Manual, Quantum Design, USA.
- ⁵⁹ M. W. Zemansky, R. H. Dittman, *Heat and Thermodynamics*, 7th ed. McGraw-Hill, New York (1997)
- ⁶⁰ www.qdusa.com
- ⁶¹ PPMS User's Manual, Quantum Design, USA.
- ⁶² J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3ª ed, Cap. 14, (John Wiley & Sons, Inc., 1998);
- ⁶³ C. Giles, F. Yokaichiya, S.W. Kycia, L.C. Sampaio, D.C. Ardiles-Saravia, M.K.K. Franco, R.T. Neuenschwander, *J. Synchrotron Rad.* **10** (2003) 430.
- ⁶⁴ B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2ª ed.(Addison-Wesley, 1978).
- ⁶⁵ W. Soller, *Phys. Rev.* **24**, 158 (1924).
- ⁶⁶ <http://www.ncnr.nist.gov/icp/>
- ⁶⁷ R. T. Macaluso, J. L. Sarrao, N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, J. D. Thompson, F. R. Fronczek, M. F. Hundley, A. Malinowski, J. Y. Chan, *Chem., Matter.* **15**, 1394 (2003).
- ⁶⁸ P. G. Pagliuso, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **63**, 054426 (2001).
- ⁶⁹ J. Hudis, R. Hu, C. L. Broholm, V. F. Mitrovic, and C. Petrovic, *J. Magn. Mater.* **307**, 301 (2006).
- ⁷⁰ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Brooks/Cole, Thomson Learning, USA (1976).
- ⁷¹ Y. Öner, O. Kamer, J. H. Ross Jr., *J. Alloys Compd.* **460**, 69-73

-
- ⁷² V. U. S. Rao, W. E. Wallace, Phys. Rev. B **2**, 4613 (1970).
- ⁷³ Y. Öner, O. Kamer, E. Alveroglu, M. Acet, T. Krenke, J. Alloys Compd. **429**, 64 (2007).
- ⁷⁴ T. Park, F. Ronning, H. Q. Yuan, M. B. Salamon, R. Movshovich, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Nature **440**, 65 (2006).
- ⁷⁵ A. Malinowski, M. F. Hudley, N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Phys. Rev. B **68**, 184419 (2003).
- ⁷⁶ A. D. Christianson, E. D. Bauer, J. M. Lawrence, P. S. Riseborough, N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, E. A. Goremychkin, F. R. Trouw, M. P. Hehlen, and R. J. McQueeney, Phys. Rev. B **70** 134505 (2004).
- ⁷⁷ E. D. Bauer D. Mixson, F. Ronning, N. Hur, R. Movshovich, J.D. Thompson, J.L. Sarrao, M.F. Hundley, P.H. Tobash, and S. Bobev, Physica B **378**, 142 (2006).
- ⁷⁸ D. A. Joshi, R. Nagalakshmi, S. K. Dhar, and A. Thamizhavel, Phys. Rev B **77**, 174420 (2008).
- ⁷⁹ N. Sanada, R. Watanuki, K. Suzuki, M. Akatsu, T. Sakakibara, J. Phys. Soc. Jpn, **78**, 073709 (2009).
- ⁸⁰ M. Bouvier, P. Lethuillier e D. Schmitt, Phys. Rev. B **43**, 13137 (1991).
- ⁸¹ J. A. Blanco, D. Gignoux e D. Schmitt, Phys. Rev. B **43**, 13145 (1991).
- ⁸² S. Süllo, I. Prasad, M. C. Aronson, J. L. Sarrao, Z. Fisk, D. Hristova, A. H. Lacerda, M. F. Hudley, A. Vigliante, D. Gibbs, Phys. Rev. B **57**, 10 (1998)
- ⁸³ P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, M. F. Hudley, M. S. Sercheli, R. R. Urbano, C. Rettori, Z. Fisk, S. B. Oseroff, Phys. Rev. B **63**, 092406 (2001).
- ⁸⁴ D. Gibbs, G. Grübel, D. R. Harshman, E. D. Isaacs, D. B. McWhan, D. Mills, C. Vettier, Phys. Rev. B **43**, 5663 (1991).
- ⁸⁵ S. Nandi, A. Kreyssig, J. W. Kim, J. Q. Yan, J. C. Lang, D. Haskel, R. J. McQueeney, A. I. Goldman, Phys. Rev. Lett. **100**, 217201 (2008).
- ⁸⁶ G. Beutier, A. Bombardi, C. Vecchini, P. G. Padaelli, S. Park, S.-W. Cheong, L. C. Chapon, Phys. Rev. B **77**, 172408 (2008).
- ⁸⁷ A. Stunault, K. Dumesnil, C. Dufour, C. Vettier, N. Bernhoef, Phys. Rev. B **65**, 064436 (2002).