

Tese de Doutorado
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

DEQ - UNICAMP

Propriedades Magnéticas de Sistemas
com Elétrons Fortemente Correlacionados:
MgB₂ supercondutor, CaB₆ semicondutor
e, EuB₆ semi-metálico ferromagnético

Ricardo Rodrigues Urbano

Orientador

Dr. Carlos Rettori



Tese de Doutorado
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

DEQ - UNICAMP

Propriedades Magnéticas de Sistemas
com Elétrons Fortemente Correlacionados:
MgB₂ supercondutor, CaB₆ semicondutor
e, EuB₆ semi-metálico ferromagnético

Ricardo Rodrigues Urbano

Orientador

Dr. Carlos Rettori

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.



Campinas, 21 de dezembro de 2004.

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

Ur1p

Urbano, Ricardo Rodrigues
Propriedades magnéticas de sistemas com elétrons
Fortemente correlacionados: MgB₂ supercondutor,
CaB₆ semicondutor e, EuB₆ semi-metálico
ferromagnético / Ricardo Rodrigues Urbano. –
Campinas, SP: [s.n.], 2004.

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

1. Ressonância paramagnética eletrônica.
2. supercondutividade. 3. Magnetismo. I. Rettori,
Carlos. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE RICARDO RODRIGUES URBANO – RA 940158 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 08 / 07 / 2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Carlos Rettori (Orientador do Candidato) – DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Nei Fernandes de Oliveira Júnior – IF/USP

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

Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Mario Eusebio Foglio – DFMC/IFGW/UNICAMP

*Dedico esta tese ao meu finado pai Domingos,
à minha mãe Sandra,
e à minha esposa e companheira, Ana Paula.*

Agradecimentos

Gostaria de estender aqui, um particular agradecimento ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Rettori, pessoa onde sempre encontrei a conversa e o apoio necessário em todos os momentos que precisei. Minha eterna gratidão por ele saber ser educador, mestre e amigo, fornecendo-me a base para que me tornasse o profissional que sou hoje. O educador é aquele que sabe despertar as habilidades dentro de cada um, obtendo sempre o que há de melhor. Já o mestre não é um homem que somente ensina, o mestre é alguém que acorda.

Outra importante pessoa que sempre esteve ao meu lado durante minha "jornada" como físico, e que jamais poderia deixar de agradecer, é o Prof. Dr. Pascoal J. G. Pagliuso. Sempre agindo com excessiva paciência, soube estender-me a mão nos momentos de dificuldade.

Agradeço também a todos aqueles que participaram e colaboraram diretamente deste trabalho, como o prof. Dr. Gaston E. Barberis pelas discussões e em especial pelo suporte teórico com relação aos hexaboretos. Aos profs. Drs. Zachary Fisk, S-W Cheong, Andrea Bianchi, Satoru Nakatsuji, Nelson O. Moreno e John Sarrao pelo fornecimento de várias amostras utilizadas. Ao Dr. Eduardo Granado pela ajuda com experimentos de Espectroscopia Raman e Xanes/Exafs no LNLS.

Não deixando de lembrar, um especial agradecimento aos Profs. Drs. Saul Oseroff e Pedro Schlottmann pelas frutíferas discussões ao longo de toda a investigação nos hexaboretos, muitas vezes iluminando nosso caminho.

É um prazer agradecer a ajuda que recebi durante todo este período por todos meus colegas e amigos, os quais compartilharam comigo cada momento desta etapa, especialmente no final desta árdua caminhada. Muito obrigado Herculano, Henrique, Rogério, Robson e Wiwamoto.

Gostaria de agradecer também a imensa paciência da Valerinha e dos técnicos Celso e Zairo por todos os "pormenores" resolvidos, agilizando o desenvolvimento do trabalho.

A meus pais, Domingos e Sandra, e aos meus irmãos, Cyntia e Neto, pelo incentivo e apoio durante todos estes anos.

Finalmente, eu registro meu eterno agradecimento a minha esposa e companheira Ana Paula Andreo Urbano por ter estado sempre ao meu lado, nos maus e nos bons momentos desta longa estrada, participando de forma intensa em cada barreira ultrapassada.

Um especial agradecimento a Fapesp, órgão financiador que tornou possível este projeto... e a Deus, lembrando que Deus não existe, Deus é.

Ricardo R. Urbano.

*"Deus nos fez perfeitos
e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos.
Fazer ou não fazer algo só depende de nossa vontade
e perseverança."*

Albert Einstein

*"Nas planícies da hesitação branqueiam os ossos de incontáveis milhões os quais,
na alvorada da vitória, pararam para descansar
e descansando morreram."
(autor desconhecido.)*

Resumo

Esta tese é o resultado da investigação de dois temas principais: o composto supercondutor MgB_2 e o sistema semiconductor $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ dopado com terras raras R .

O composto MgB_2 é conhecido desde 1950, porém, só recentemente foi descoberto como sendo um supercondutor (tipo II) com uma temperatura crítica $T_c \cong 40$ K. Esta descoberta realimentou o interesse nos materiais supercondutores não-óxidos, iniciando assim a procura por supercondutividade em vários outros compostos como, por exemplo, MgCNi_3 e recentemente, diamante.

A motivação do ponto de vista de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) se dá pela possibilidade de estudar o estado supercondutor misto numa ampla faixa de temperatura, via a ressonância dos elétrons de condução (CESR). Utilizando as frequências de microondas de 4.1 GHz (banda S) e 9.5 GHz (banda X), o campo de ressonância (H_r para $g \simeq 2.00$) assume valores entre $H_{c1} < H_r \ll H_{irr} \lesssim H_{c2}$ e, conseqüentemente, os elétrons de condução certamente estarão sondando a Distribuição de Campo Magnético Interno (DCMI) gerada pela rede de vórtices de MgB_2 .

Com a atenção voltada às propriedades do estado misto deste supercondutor, apresentamos nesse trabalho a primeira, direta e não ambígua observação da DCMI, juntamente com o efeito de desancoramento da rede de linhas de fluxo. Determinamos a temperatura de desancoramento $T_p(\nu)$, a qual separa o regime de movimento viscoso do regime de aprisionamento de vórtices. Também propomos um diagrama de fases supercondutor para a região de baixos campos magnéticos para nossa amostra estequiométrica.

Comparativamente ao estudo do composto estequiométrico, estudamos amostras de $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($0 \lesssim x \lesssim 0.15$). Para $x \simeq 0.15$, encontramos a presença de duas linhas de ressonância, sugerindo uma possível segregação de fases. Além disso, a maior T_p encontrada, e o mais rápido alargamento e distorção da largura de linha do CESR no estado misto, comparados à amostra estequiométrica, são ambos consistentes com uma maior concentração de defeitos.

Os hexaboretos RB_6 ($R =$ terra rara ou metais alcalinos terrosos) pertencem a uma classe de materiais que está sendo extensivamente estudada atualmente. Eles cristalizam numa rede cúbica simples tipo CsCl, e exibem um vasto universo de fascinantes propriedades físicas. Metais de bandas simples (LaB_6), magnetos de momento local convencional (GdB_6), sistemas de denso comportamento *Kondo* (CeB_6) ou ainda ferromagnetismo (FM) de baixa densidade de portadores em sistemas com momentos localizados como EuB_6 , fazem parte deste grupo. Esta riqueza de fenômenos, combinada

à simplicidade cristalográfica, torna os hexaboretos um sistema ideal para se estudar as propriedades magnéticas e eletrônicas destes compostos.

Recentemente, foi encontrado que CaB_6 dopado com impurezas de La^{3+} (0.5%) exhibe um FM ($0.07 \mu_B/\text{La}$) em alta temperatura ($T_c \simeq 600 - 900$ K), sem que os elementos constituintes tenham orbitais d ou f parcialmente preenchidos. Enorme esforço tanto teórico quanto experimental foi devotado para esclarecer esta intrigante propriedade, na tentativa de estabelecer a origem deste WF e seu relacionamento com a natureza condutora real de CaB_6 dopado com R .

Particularmente, encontramos em nosso estudo através da técnica de RPE em monocristais de CaB_6 dopados com Gd^{3+} , que o processo de dopagem é não-homogêneo, apresentando diferentes regimes de concentração, inclusive coexistência de fases isolante e metálica. Este resultado sugere que uma abrupta mudança no ambiente local do Gd^{3+} , associada à transição metal-isolante, pode estar ocorrendo.

A configuração eletrônica de Eu^{2+} é idêntica a do Gd^{3+} ($4f^7, {}^8S_{7/2}$). No entanto, o efeito da dopagem de Gd^{3+} e Eu^{2+} em CaB_6 é diferente: Eu^{2+} tem a mesma valência de Ca^{2+} enquanto Gd^{3+} doa um elétron extra ao sistema, criando um estado doador tipo-hidrogênio. Acreditamos que a transição isolante/metal revelada pela forma de linha de RPE possa ser alcançada quando estes estados ligados de Gd doadores se sobrepõem e começam a formar uma rede percolativa. Desde que nem todos os sítios de Gd participam desta rede, uma coexistência de regiões metálicas e isolantes não é uma observação improvável, como observado em nossos resultados. De um outro lado, a substituição de Ca^{2+} por impurezas de Eu^{2+} não produz um estado ligado doador, mas a invariância translacional quebrada da rede deve introduzir um estado localizado separado da banda de valência/condução. Supõe-se então que a dopagem de Eu^{2+} forma uma banda de impurezas. No entanto, somente em um regime de muito alta concentração, estas impurezas formariam o estado percolativo, o que também encontra suporte em nossos resultados experimentais.

Em contraste ao caso de CaB_6 , o composto EuB_6 é um material semi-metálico bem estabelecido que apresenta um ordenamento FM em $T_c \approx 15$ K. Investigações das propriedades físicas de EuB_6 foram realizadas essencialmente através de experimentos de RPE e de transporte. Nosso estudo mostrou que os comportamentos observados na largura de linha ΔH dos espectros de RPE, e na anisotropia da magneto-resistência, estão associados à presença de pólarons magnéticos e efeitos de superfície de Fermi, uma vez que esta última é de fato anisotrópica (elipsóides de revolução nos pontos X da Zona de Brillouin).

Concluimos do estudo em $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ ($R = \text{Gd}^{3+}$ e Eu^{2+}) que, uma vez alcançado o estado percolativo (estado metálico), efeitos da anisotrópica superfície de Fermi podem ser observados através de ΔH , uma vez assumido que o processo de relaxação dominante é o mecanismo de espalhamento de spin eletrônico (*spin-flip scattering*). Para o caso particular de Eu^{2+} em CaB_6 , efeitos polarônicos, a exemplo de EuB_6 , são também observados em ΔH .

Abstract

This thesis results from the scientific investigation of two different systems: the MgB_2 superconductor (SC) compound and the rare earth (R) doped $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ semiconductor material.

The MgB_2 compound is known since 1950, however, just recently discovered as a conventional (type II) SC with a critical temperature $T_c \cong 40$ K. This discovery has revived the interest in non-oxides SC and initiated a search for superconductivity in related materials as, for example, MgCNi_3 .

The motivation in the ESR point of view was the unprecedented possibility of studying the SC mixed-state in a wide temperature range by conduction electron spin resonance (CESR). Taking the 4.1 GHz (S band) and 9.5 GHz (X band) microwave frequencies, the resonance field (H_r for $g \simeq 2.00$) ranges between $H_{c1} < H_r \ll H_{irr} \lesssim H_{c2}$ and, consequently, the conduction electrons will certainly probe the Internal Magnetic Field Distribution (IMFD) in the vortex lattice of MgB_2 .

Focusing our attention on the properties of the mixed-state of this superconductor, we present in this work the first, direct and unambiguously observation of the IMFD together the flux line lattice depinning effects in MgB_2 .

We have determined the depinning temperature $T_p(\nu)$ which separates the viscous vortex motion regime to the pinning regime. Also, we have proposed a superconductor phase diagram for the low field region for our stoichiometric MgB_2 sample.

Comparatively to the stoichiometric sample study, we have studied $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($0 \lesssim x \lesssim 0.15$) samples. For $x \simeq 0.15$, we found the presence of two resonance lines indicating phase segregation. Furthermore, the T_p found is higher than the obtained for the stoichiometric sample and, the CESR line width in the mixed-state presented a faster broadening when decreasing temperature, consistent with the larger defects concentration.

Currently, the hexaboride compounds RB_6 ($R =$ earth rare or earth alkalines) belong to a material class which has been extensively studied. They crystallizes in a simple cubic lattice as CsCl , and show a wide variety of fascinating physical properties. Simple band metals (LaB_6), conventional local moments magnets (GdB_6), system with dense *Kondo* behavior (CeB_6) or even low carrier density FM systems with local moments as EuB_6 , make part of this group. This richness of interesting physical properties, together with their simple crystallographic structure, make the hexaborides an ideal system to study.

Recently, it was found that the La^{3+} (0.5%) impurity doped CaB_6 shows a WF ($0.07 \mu_B/\text{La}$) in

high temperature ($T_c \simeq 600 - 900$ K) without the elements having half-filled d or f orbitals, which is usually required for FM.

Enormous theoretical and experimental efforts have been devoted to clarify this intriguing property, in the sense to establish the origin of this WF and its relationship with the real conductive nature of the R doped CaB_6 .

Particularly, we have found in our ESR study in single crystals of Gd^{3+} doped CaB_6 that the doping process is inhomogeneous, presenting different concentration regimes, including insulating and metallic phase coexistence. This result suggests that an abrupt change in the Gd^{3+} local environment associated with the metal-insulator transition can be happening.

The electronic configuration of Eu^{2+} ions ($^8S_{7/2}$) is identical to that of the Gd^{3+} ions. However, the effect of Gd^{3+} and Eu^{2+} doping in CaB_6 is different: Eu^{2+} has the same valence as Ca^{2+} while Gd^{3+} delivers an extra electron to the system, creating a hydrogen-like donor state. We believe that the insulator-metal transition revealed by the ESR line shape can be reached when these Gd donor bound states overlap and start to form a percolative network. Since not all Gd-sites participate in this network, a coexistence of metallic and insulating local environments are not impossible to be observed, as shown in our experimental results.

In the other side, the substitution of Ca^{2+} by Eu^{2+} impurities does not yield a donor bound state, but the broken translational invariance of the lattice introduces a localized split-off state from the valence/conduction band. Then, it is supposed that an impurity band for Eu^{2+} then only forms at much higher concentrations as for Gd^{3+} , as it is indeed observed experimentally.

In contrast to the CaB_6 , the EuB_6 compound is a well established semi-metallic material which presents a FM ordering at $T_c \approx 15$ K. Investigations of the physical properties of EuB_6 were performed by ESR and transport experiments. Our study showed that the observed anisotropy and field-dependence of the ESR line width ΔH and of the magneto-resistance are associated with magnetic polarons and Fermi surface effects, since the latter is really anisotropic.

We conclude in this study that, once reached the percolative state (metallic state), the anisotropic Fermi surface effects can be observed by the ΔH since the dominating relaxation process is the spin-flip scattering mechanism. For the particular case of Eu^{2+} in CaB_6 , polaronic effects can be also observed in the ΔH , such as in EuB_6 .

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Sumário	xi
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xix
1 Introdução Geral	1
2 O Supercondutor MgB₂	3
2.1 Supercondutividade: Revisão Bibliográfica	3
2.1.1 Vórtices em Supercondutores do tipo II	4
2.1.2 Aprisionamento (<i>pinning</i>) de Vórtices	7
2.2 O composto supercondutor MgB ₂	10
2.3 CESR em Supercondutores: Histórico	12
2.4 Metodologia Experimental	13
2.4.1 Detalhes Experimentais	13
2.5 Resultados Experimentais e Análises	15
2.5.1 Resultados Experimentais e Análises para a amostra estequiométrica de MgB ₂ .	15
2.5.2 Resultados Experimentais e Análises para a amostra de Mg _{1-x} B ₂ ($x \neq 0$) . . .	25
2.6 Conclusões	31
2.7 Perspectivas	32
3 CaB₆: um semicondutor de gap pequeno	33
3.1 Introdução: Revisão Bibliográfica	33
3.2 Particularidades do Sistema Ca _{1-x} R _x B ₆ ($R = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$)	36
3.2.1 Detalhes Experimentais	39
3.3 Resultados Experimentais e Análises	41

3.3.1	Resultados e Análises para CaB_6 dopados com Gd^{3+} e La^{3+}	41
3.3.1.1	Discussão dos Resultados	46
3.3.2	Resultados e Análises dos efeitos de CC cúbico em $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$	49
3.3.2.1	Discussão dos Resultados	53
3.3.3	Resultados e Análises para monocristais de CaB_6 dopados com Eu^{2+}	55
3.3.3.1	Discussão dos Resultados	61
3.3.4	Resultados e Análises para monocristais de EuB_6	63
3.3.4.1	Discussão dos Resultados	71
3.4	Análise e Discussão dos Resultados Experimentais	73
3.5	Conclusões	78
3.6	Perspectivas	80
4	Conclusões Gerais	81
A	Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	83
B	Forma de linha de RPE	87
C	Amostras Padrão e Número de Spins obtidos por RPE	89
D	Campo Cristalino em íons de estado fundamental S	91
E	Espalhamento de Spin Eletrônico (<i>Spin-Flip Scattering</i>)	95
F	Medidas de Magnetização	97
G	Medidas de Calor Específico	99
H	Medidas de Resistividade Elétrica: Rotador Horizontal	101
I	Artigos decorrentes do tema desta Tese	103
	Referências Bibliográficas	105

Lista de Figuras

2.1	Ilustração das diferenças entre os supercondutores do tipo I (a) e do tipo II (b). Do lado direito, existe um supercondutor cuja densidade n_s no seu interior é constante, e em direção a interface com a região normal, ela começa a decair. No estado normal, o campo magnético é constante e decresce a partir da interface em direção ao interior do material supercondutor.	5
2.2	Curva de Magnetização em função do Campo magnético aplicado. Exemplifica o comportamento dos supercondutores do tipo II.	6
2.3	Estrutura de um vórtice e os comportamentos do campo B e do parâmetro de ordem supercondutor Ψ	6
2.4	Rede de vórtices triangular em um campo magnético de 200 Oe para uma amostra monocristalina de MgB_2 . <i>Inset</i> : Padrão FFT (<i>Fast Fourier Transform</i>) numa escala arbitrária. <u>Fonte</u> : Vinnikov <i>et al.</i> , <i>Phys. Rev. B</i> 67 , 092512 (2003).	7
2.5	Vórtices numa placa supercondutora. As manchas escuras representam centros de aprisionamento dos vórtices.	8
2.6	Estrutura cristalina de MgB_2 : hexagonal simples tipo AlB_2 (SG $P6/mmm$, D_{6h}^1). Os átomos de Mg estão localizados no centro dos hexágonos formados por B e doam seus elétrons para os planos de B. A distância entre os planos de B é significamente maior do que as distâncias B-B no plano.	10
2.7	Esquema do tratamento térmico para crescimento de policristais de MgB_2	13
2.8	Medida de $\chi_{ac}(T)$ evidenciando a $T_C \simeq 39$ K para nossa amostra policristalina de MgB_2	15
2.9	Espectros de CESR em banda X no regime FCC acima e abaixo de T_C (3387 Oe) $\simeq 36$ K para um pó fino de MgB_2 . Similares espectros foram encontrados para os experimentos em banda-S (não mostrados).	16
2.10	a) Espectros de CESR (banda X) em T ambiente para um pó fino (\square) e uma pastilha (\circ) juntamente com ajustes de forma de linha Lorentziana e Dysoniana ($-$) (Apêndice B); b) Espectros de CESR em banda X nos regimes ZFC e FCC no estado supercondutor misto, para $T = 20$ K.	17
2.11	Dependência com a temperatura para as bandas S e X de: a) Intensidade relativa, $I(T)/I^n(40\text{ K})$; b) deslocamento do campo de ressonância, $H_r(T) - H_r^n(40\text{ K})$ e; c) $\Delta H_{pp}(T)$ e $\rho(T)$ (extraído da Ref. [1])	18

2.12	Espectros de CESR em banda X em 15.5 K e 23.0 K e respectivas simulações (-). As distribuições, $n(H)$ (das simulações) estão nos <i>insets</i> do lado direito; b) forma de linha de <i>Lasher</i> , distribuição $n(H)$, para as redes Δ e \square	20
2.13	$H_r(T) - H_r^n(40\text{ K})$ (símbolos) e $\Delta H_{pp}(T) - \Delta H_{pp}^n(40\text{ K})$ (barras sólidas \neq "barras de erro").	21
2.14	a) $\chi_{dc}(T)$ FCC e ZFC para $H = 10\text{ Oe}$, 1455 Oe e 3387 Oe . O <i>inset</i> mostra as temperaturas de irreversibilidade e o início (<i>onset</i>) da supercondutividade para cada campo aplicado; b) <i>Loops</i> de histerese em 6 K e 25 K. $H = 3535\text{ Oe}$ corresponde ao campo de ressonância do CESR medido em banda X para $T = 6\text{ K}$	23
2.15	Diagrama de fases para nossa amostra de MgB_2 estequiométrica para a região de baixos campos magnéticos, com resultados provenientes dos experimentos de CESR e de $M_{dc}(T)$	24
2.16	$\rho(T)$ para $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ para $0 \lesssim x \lesssim 0.15$ em função de T . Os algarismos romanos (I)-(VII) indicam o aumento no valor de x . As amostras estudadas neste trabalho são as de número II e VII destacadas em cor vermelha.	25
2.17	Curvas de $C_e(T)$ para as amostras $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2 \# \text{II}$ (a) e $\# \text{VII}$ (b) para $T < 45\text{ K}$, com a análise de descontinuidade do $C_e(T)$ a campo zero, $\Delta C(T_c)$, respectivamente.	27
2.18	a) Espectros de CESR em banda X para $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($x \simeq 0.15$) acima e abaixo de T_C ($3390\text{ Oe} \simeq 36\text{ K}$); b) Espectro de CESR em T ambiente para a amostra com $x \simeq 0$	28
2.19	Dependência da largura de linha de CESR relativa, $[\Delta H_{pp}(T) - \Delta H_{pp}^n(40\text{ K})]$ com a T , para MgB_2 (\bullet) e $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($x \simeq 0.15$) (\circ). As setas indicam as T_p e as linhas sólidas são guias para os olhos.	29
3.1	Estrutura do composto CaB_6 (SG: 221, $Pm\bar{3}m$, O_h^1): rede cúbica com os íons de Ca^{2+} nos cantos da célula unitária e octaedros de B_6 nas posições de corpo centrado.	36
3.2	Estrutura cristalina do EuB_6 (SG 221, $Pm\bar{3}m$, O_h^1). Os átomos alaranjados nos cantos da célula unitária são os cátions Eu^{2+} e os B formam os octaédros no centro.	37
3.3	a) Estrutura de banda eletrônica para EuB_6 para os componentes majoritários (<i>elétrons</i> : linha sólida) e minoritários (<i>buracos</i> : linha tracejada). b) Modelo da superfície de Fermi para EuB_6 . As elipses maiores representam os elétrons e as menores, os buracos. Os círculos sobre os pontos Γ não estão no mesmo plano das elipses. <u>Fonte</u> : a) Massidda <i>et al. Z. Phys. B</i> 102 , 83 (1997), b) Goodrich <i>et al. Phys. Rev. B</i> 58 , 14896 (1998).	38
3.4	Esquema do tratamento térmico para crescimento de monocristais de CaB_6	39
3.5	Foto de monocristais de CaB_6 dopados com R	40
3.6	Dados de RPE, $M_{dc}(T)$ e $M_{dc}(H)$ para 3 amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$: a) $x = 0.0003$, b) $x = 0.003$ e, c) $x = 0.01$. Dados de $\rho(T)$ para $x = 0.0003$ e 0.003 são também apresentados.	42
3.7	Dados de RPE, $M_{dc}(T)$ e $M_{dc}(H)$ para 3 amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$: a) $x = 0.0016$, b) $x = 0.0013$ e, c) $x = 0.0001$. Dados de $\rho(T)$ para $x = 0.0016$ e 0.0001 são também apresentados.	43

3.8	Dados de RPE para $\text{Ca}_{0.9987}\text{Gd}_{0.0013}\text{B}_6$: Espectro de RPE do Gd^{3+} para $H \parallel [001]$ experimental (o) e simulado (-). <i>Inset</i> : dependência angular do campo de ressonância H_r no plano (110) experimental (o) e calculada (-).	44
3.9	$M_{dc}(T)$ para nossa amostra monocristalina de $\text{Ca}_{0.995}\text{La}_{0.005}\text{B}_6$ como sintetizada, e também após aplicação de ácido (Água-Régia diluída) para limpeza da superfície. No <i>inset</i> inferior à esquerda, mostramos espectros de RPE para a mesma amostra, antes e após aplicação do ácido. No <i>inset</i> superior à direita, mostramos a componente WF ($M(H)$) para $T = 150$ K.	46
3.10	Variação angular de ΔH e valor- g em banda Q para $\text{Ca}_{0.9987}\text{Gd}_{0.0013}\text{B}_6$ no plano (110) para 3 diferentes T . A Figura (a) corresponde a anisotropia da ressonância central (transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$) e (b) a anisotropia da ressonância da extremidade da estrutura fina (transição $-7/2 \leftrightarrow -5/2$) do espectro da Figura 3.8.	49
3.11	Variação angular de ΔH e valor- g em banda-Q para $\text{Ca}_{0.9984}\text{Gd}_{0.0016}\text{B}_6$ nos planos (110) e (100). As linhas sólidas são ajustes utilizando as equações 3.3 e 3.4 para ΔH e valor- g , respectivamente.	52
3.12	No sentido anti-horário: célula unitária de CaB_6 ; diagrama de níveis do estado $5d^1$ sujeito a separação por CC; esboço das funções de onda e_g e t_{2g} e, esquema de uma célula unitária de CaB_6 : Gd^{3+}	54
3.13	Espectro de RPE em banda X em T ambiente para $\text{Ca}_{0.997}\text{Eu}_{0.003}\text{B}_6$ para $H \parallel [001]$. <i>Inset</i> : variação angular do campo de ressonância no plano (110) em T ambiente.	56
3.14	Espectros de RPE de monocristais de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ em banda X para $0.003 \leq x \leq 1.00$ em T ambiente para $H \parallel [001]$	57
3.15	Anisotropia de ΔH de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ em banda X para $x = 0.15$ e 0.30 em T ambiente com H rodado nos planos (110) (a) e (c) e (100) (b) e (d), respectivamente.	58
3.16	Espectros de RPE em banda Q para a) $x = 0.07$; b) $x = 0.10$; c) $x = 0.15$ e d) $x = 0.30$ em T ambiente e $H \parallel [001]$. Os símbolos abertos correspondem aos dados experimentais. As linhas sólidas azuis correspondem ao espectro de estrutura <i>fina</i> com 7 ressonâncias Lorentzianas (fSL) onde ΔH é a largura de linha de cada ressonância. A linha sólida preta corresponde a uma ressonância Dysoniana D . Em a), b) e c), as linhas sólidas vermelhas são simulações dos dados pela superposição de fSL e D . Em d) a simulação é dada por uma simples Dysoniana.	59
3.17	Espectros de RPE de monocristais de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ em banda X em T ambiente para $H \parallel 30^\circ$ para $0.003 \leq x \leq 0.15$ ($H \parallel 55^\circ$ para $0.3 \leq x \leq 1.00$).	60
3.18	Dependência da largura de linha ΔH (a) e do valor- g (b) com T para os cristais e as orientações correspondentes da Figura 3.17.	61
3.19	Resistividade elétrica $\rho(T)$ normalizada ao valor de T ambiente para as amostras de EuB_6 , CaB_6 e $\text{Eu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{B}_6$. <u>Fonte</u> : Paschen <i>et al.</i> , <i>Phys. Rev. B</i> 61 , 4174 (2000).	62
3.20	a) e b) apresentam $M(T)$ e $M(H)$ para $H \parallel [001]$, respectivamente.	63

3.21	$C_p(T)/T$ para a amostra monocristalina de EuB_6 usada nos experimentos de RPE. O <i>inset</i> do lado esquerdo apresenta a dependência de $C_p(T, H)/T$ com H em torno de T_{c1} para $H \parallel [001]$. O <i>inset</i> do lado direito mostra a entropia para altas T	64
3.22	a) $\rho(T, H)$ para o mesmo cristal para os campos elétrico e magnético ao longo dos dois eixos cristalinos perpendiculares, e, b) evolução das duas transições com H reveladas por $\partial\rho(T, H)/\partial T$. As linhas contínuas são guias para os olhos.	65
3.23	ρ_0 em função da concentração de portadores. As letras representam medidas encontradas na literatura, e a estrela representa o resultado encontrado para nossa amostra. <u>Fonte:</u> Aronson <i>et al. Phys. Rev. B</i> 59 , 4720 (1999).	66
3.24	Magneto-resistência MR de EuB_6 para várias temperaturas.	66
3.25	Espectros de RPE para H ao longo da direção $[111]$ no plano (110) (mínimo ΔH). As linhas vermelhas são ajustes usando uma forma de linha Dysoniana. Mostramos também a anisotropia de ΔH em T ambiente para EuB_6 em três diferentes frequências de microondas para H nos planos (100) e (110) , com simetrias 90° e 180° , respectivamente.	67
3.26	a) Anisotropia do valor- g para T ambiente e 60 K em 3 diferentes planos de rotação: (001) , (110) e (100) ; b) Anisotropia do valor- g para o plano (110) em bandas X e Q para T ambiente e 60 K.	68
3.27	Dependência de ΔH com T para $T \geq T_c$ com $H \parallel [001]$ (símbolos abertos) e $H \parallel [111]$ (símbolos sólidos) para as três frequências de RPE: banda S (4.1 GHz), banda X (9.4 GHz) e banda Q (33.1 GHz). As linhas contínuas são guias para os olhos.	69
3.28	a) e b) Anisotropias da MR em $T = 50$ K para vários H nos planos (100) e (110) , respectivamente. θ é o ângulo formado entre H e o eixo $[001]$; c) MR ($\rho(H)$) em $T = 50$ K.	70
3.29	Esquema de um pólaron magnético mostrando a região FM dos spins do Eu^{2+} induzida pelo acoplamento de troca entre os elétrons de condução em EuB_6	71
3.30	a) Espectros de RPE para monocristais de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ em banda X e Q em T ambiente com $H \parallel 55^\circ$ para $x = 0.30$ e 1.00 ; b) Anisotropia de ΔH em banda X e Q em T ambiente para as amostras do item a) no plano (110)	73
3.31	a) ΔH na posição de mínimo e, b) diferença δ entre as ΔH máxima e mínima para cada banda X e Q e diferença entre as ΔH mínimas de banda Q e banda X em função da concentração x para amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ ($0.003 \lesssim x \lesssim 1.00$). A região de percolação dos estados de impureza de Eu^{2+} está destacada pela área hachurada ($0.08 \leq x \leq 0.18$).	74
3.32	a) Variação de $\rho(T)$ de $\text{Eu}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{B}_6$ induzida por campo magnético para $0.34 \text{ K} \leq T \leq 70 \text{ K}$. O <i>inset</i> mostra as mudanças induzidas por H em 2 K. <u>Fonte:</u> Wigger <i>et al. Phys. Rev. B</i> 66 , 212410 (2002).	76
A.1	Típico espectrômetro de RPE	84

A.2	a) Separação dos estados por efeito Zeeman e representação do regime de ressonância. A condição para ressonância é então dada por $\Delta E = h\nu_0 = g\beta H_0$ onde g é o fator de separação espectroscópica (FSE), β é o magneton de Bohr, ν_0 é a frequência na qual ocorre RPE e H_0 é o campo de ressonância; b) Detecção de sinal <i>ac</i> da absorção de microondas.	84
B.1	Partes real e imaginária da susceptibilidade complexa $\chi = \chi' + i\chi''$ em função da frequência, para uma forma geral de linha Lorentziana. [2]	87
B.2	(a) Forma de linha Lorentziana (meio isolante) e, (b) Dysoniana (meio metálico) para espectros de RPE	88
D.1	Diagrama de Níveis de Energia para um íon $4f^7$, $S = 7/2$	93
D.2	a) Diferença entre as intensidades das ressonâncias das extremidades do espectro com separação de CC cúbico, neste caso para o íon de Gd^{3+} ; b) <u>Tabela</u> : Transições ($\Delta M \pm 1$) e intensidades relativas para um íon $4f^7$, $S = 7/2$ num CC cúbico para forte campo magnético aplicado ($g\mu_B H \gg b_4, b_6$) [3].	93
E.1	Esquema do espalhamento de spin eletrônico (SFS) através da troca de momento entre os elétrons de condução e os spins $4f^7$ do Eu^{2+}	95
F.1	Esquema do sistema de detecção do magnetômetro SQUID (modo RSO). Observe a típica curva de tensão x posição da amostra.	98
G.1	Suporte de amostra e suas conexões térmicas para medidas de calor específico.	100
H.1	Suporte de amostra para medidas de transporte no PPMS.	102

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros da Hamiltoniana de Spin proveniente dos ajustes da variação angular de H_T para Gd^{3+}	45
3.2	Parâmetros de Campo Cristalino b_4 para vários compostos isolantes, semicondutores e metálicos.	48
3.3	Parâmetros do ajuste devido a Distribuição de Tensões em $Ca_{0.9987}Gd_{0.0013}B_6$	51
3.4	Parâmetros da Hamiltoniana de Spin proveniente dos ajustes de CC cúbico para Eu^{2+}	56
3.5	Parâmetros obtidos da análise dos espectros de RPE para $Ca_{1-x}Eu_xB_6$	61
3.6	Valores encontrados na literatura para a razão RRR, $\rho_{300K}/\rho_{T \rightarrow 0}$, resistividade residual, $\rho_{T \rightarrow 0}$, e as temperaturas críticas para o composto EuB_6	65

Capítulo 1

Introdução Geral

Esta tese está dividida basicamente em dois principais temas de investigação: o supercondutor MgB_2 (diboreto de magnésio) e o sistema semiconductor $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ (hexaboretos de Ca dopados com terras raras R).

O Capítulo 2 refere-se ao estudo do composto intermetálico MgB_2 , material classificado como um supercondutor do tipo II. Este Capítulo aborda num primeiro momento o estudo desenvolvido em uma amostra policristalina do composto mencionado em sua composição estequiométrica, isto é, MgB_2 . Para tal, utilizamos fundamentalmente a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em duas diferentes frequências de microondas (bandas S (4.1 GHz) e X (9.4 GHz)) através da sondagem dos elétrons de condução (CESR). No desenrolar deste Capítulo, é demonstrado ser possível, através de nossos experimentos de CESR, sondar pela 1ª vez a distribuição de campo magnético interno (DCMI) devido a rede de vórtices no estado misto de um supercondutor. As temperaturas onde ocorre o desancoramento dos vórtices neste estado, T_p , é encontrada para as duas frequências. Também propomos um diagrama de fases supercondutor na região de baixos campos magnéticos.

Em um segundo momento, o estudo de uma outra amostra deste material é descrito neste Capítulo 2, analisando os efeitos da deficiência de Mg causados em suas propriedades físicas. Em outras palavras, também analisamos por CESR, amostras policristalinas de $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ com $x \neq 0$. Nossos resultados evidenciam a presença de uma segregação de fases na amostra $x \simeq 0.15$ e, consistentemente com uma maior quantidade de defeitos, encontramos uma maior T_p comparada à obtida para a amostra estequiométrica.

No final do Capítulo 2 é feita uma sucinta discussão confrontando os resultados para as diferentes amostras abordadas, resumindo a contribuição deste estudo para a física do composto.

Já o Capítulo 3 refere-se ao trabalho realizado com base no sistema cúbico $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ ($R =$ terras raras: La^{3+} , Gd^{3+} e Eu^{2+}) abordando todos os processos do estudo. Iniciamos a apresentação dos resultados expondo os dados de RPE, $M_{dc}(T, H)$ e $\rho(T)$ obtidos para amostras monocristalinas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$. É mostrado que o processo de dopagem neste sistema é de certa forma não-homogêneo, além de explorar efeitos de campo cristalino (CC) cúbico na vizinhança da impureza magnética (Gd^{3+}). A investigação dos efeitos de CC em CaB_6 dopado com íons de Gd^{3+} resultou contudo, na análise com-

parativa dos efeitos causados também pelo íon de Eu^{2+} na mesma matriz, culminando em interessantes resultados. Como exemplo, podemos citar a evidência experimental da existência de pólarons magnéticos e efeitos de superfície de Fermi na largura de linha de RPE, para o caso das amostras dopadas com Eu^{2+} até $x = 1.0$, ou seja, EuB_6 . Estes efeitos são revelados a partir de um regime percolativo de concentração, como o leitor poderá conferir. Finalizamos, contudo, com as correlações estabelecidas entre os efeitos dos distintos íons de R em CaB_6 , sugerindo pertinentes interpretações para as observações experimentais.

Desde a Introdução até a Conclusão, tenta-se levar ao entendimento do leitor todo o processo de obtenção dos resultados experimentais, caracterização do material estudado, análises dos resultados, suas discussões e interpretações cabíveis.

Também, com a intenção de facilitar a leitura e compreensão do texto, que de certa forma é carregado de diversas informações, é dedicado certa atenção na elaboração de alguns Apêndices dispostos no final deste texto. Neles estão descritos, por exemplo, os detalhes experimentais de cada técnica utilizada nesta tese, como também fornece uma listagem dos artigos científicos que resultaram da investigação dos temas abordados.

As Referências Bibliográficas estão listadas após os Apêndices e constituem o material utilizado na elaboração do presente trabalho.

Capítulo 2

O Supercondutor MgB_2

2.1 Supercondutividade: Revisão Bibliográfica

Com a descoberta da supercondutividade em 1911 por H. Kamerlingh Onnes [4] em Leiden, apenas três anos depois de ele ter liqüefeito o hélio pela primeira vez, foi criada uma nova área de estudo da física da matéria condensada, atraindo o interesse de muitos pesquisadores. Isto se tornou ainda mais evidente vários anos depois, em 1933, após a descoberta por Meissner e Ochsenfeld [5] do "diamagnetismo perfeito" nos materiais supercondutores, conhecido como efeito Meissner. Eles descobriram que, ao se resfriar determinado material até que ele atinja o estado supercondutor, o campo magnético aplicado é expelido de seu interior. Neste caso, o diamagnetismo perfeito somente ocorre no volume do material, pois o campo só penetra em uma distância finita na superfície da amostra. Essa distância é conhecida como comprimento de penetração (λ), e varia de acordo com o material.

Em 1935, surge a primeira teoria fenomenológica desenvolvida por F. e H. London [6], que descreve as duas propriedades eletrodinâmicas básicas da supercondutividade, a condutividade perfeita e o efeito Meissner. Além disso, ela prevê o quanto um campo magnético externo pode penetrar no supercondutor (λ). Uma descrição fenomenológica mais detalhada foi desenvolvida por Ginzburg e Landau [7] em 1950, onde é introduzido um parâmetro de ordem complexo combinando a eletrodinâmica de London, com a teoria de Landau para transição de fase de segunda ordem.

Por várias décadas, a supercondutividade permaneceu sem um entendimento (modelo teórico) mais fundamental de suas propriedades. Então, em 1957, Bardeen, Cooper e Schrieffer [8] propõem uma teoria microscópica, conhecida como teoria BCS, onde é assumida a existência de um *gap* de energia entre os estados normal e supercondutor, e a formação de pares de elétrons ligados que carregam a supercorrente. Os resultados de London, de Ginzburg e de Landau são bem descritos no formalismo desta teoria BCS.

No mesmo ano (1957), utilizando-se da teoria de Ginzburg-Landau, Abrikosov [9] prediz que deveria existir uma segunda classe de supercondutores na qual, aplicando um campo magnético com intensidade suficiente, ocorre a penetração do campo na forma de linhas de fluxo quantizado, organizando-se na forma de uma rede no interior da amostra. Estas estruturas tubulares (linhas de fluxo) formam o que

chamamos de vórtices. Devido a este comportamento ser essencialmente diferente do apresentado pelos supercondutores tradicionais, Abrikosov denominou essa nova classe como supercondutores do tipo II, para diferenciá-los da variedade anterior agora chamada de tipo I.

Na presença de uma corrente de transporte, as linhas de fluxo sofrem a ação da chamada força de Lorentz, o que induz uma voltagem resistiva na direção longitudinal. Para que a corrente flua sem resistência, o movimento das linhas de fluxo deve ser impedido de alguma forma, e qualquer não-homogeneidade espacial (como impurezas ou vacâncias) na rede cristalina do material são responsáveis por este fim. Esses sítios de aprisionamento na estrutura do material são chamados de centros de *pinning*.

A descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica por Bednorz e Müller [10] em 1986, abriu caminho para um grande número de aplicações práticas, já que o resfriamento por hélio líquido não era mais necessário, bastando temperaturas da ordem do nitrogênio líquido (~ 77 K). Por outro lado, a operação a temperaturas mais altas e as pronunciadas anisotropias apresentadas nas estruturas desses novos materiais fazem com que as flutuações térmicas sejam agora relevantes. Estes novos supercondutores obedecem uma fenomenologia geral bem semelhante a dos supercondutores clássicos, mas o mecanismo básico ainda permanece uma questão aberta, já que flutuações magnéticas podem estar envolvidas neste mecanismo.

Esta nova fenomenologia se combinou com os importantes avanços obtidos no entendimento da física estatística de sistemas desordenados, conduzindo à revisão dos conceitos propostos previamente, dando lugar à postulação de novas e exóticas fases de vórtices em supercondutores com diferentes tipos de desordem como, por exemplo, rede de vórtices emaranhados e não emaranhados [11] e toda uma variedade de vidros de vórtices [12–15]. Estes trabalhos representam os principais avanços na descrição da física de equilíbrio do sistema de vórtices na presença de desordem.

As seções seguintes apresentam, de forma resumida, alguns pontos abordados neste estudo, com seu conteúdo extraído de livros sobre supercondutividade [16–19].

2.1.1 Vórtices em Supercondutores do tipo II

Em sua teoria da supercondutividade, Ginzburg e Landau [7] introduzem uma pseudo-função de onda Ψ como um parâmetro de ordem complexo dentro da teoria geral de Landau para transições de fase de segunda ordem. Esta pseudo-função de onda descreve os elétrons supercondutores. A densidade local de elétrons supercondutores é dada por:

$$n_s = |\Psi(x)|^2 \quad (2.1)$$

Além do comprimento de penetração λ , existe um outro comprimento característico dos materiais supercondutores, chamado de comprimento de coerência ou comprimento de correlação denotado por ξ . Enquanto o comprimento de penetração descreve a distância na qual o campo magnético varia na interface entre domínios supercondutores e normais (que pode ser a própria superfície do material), o comprimento de coerência descreve a distância na qual a densidade de elétrons supercondutores varia

nessa mesma interface.

A razão entre estes dois comprimentos característicos define o parâmetro de Ginzburg-Landau:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (2.2)$$

Podemos ver na Figura 2.1, que existem dois casos distintos que dependem da razão κ .

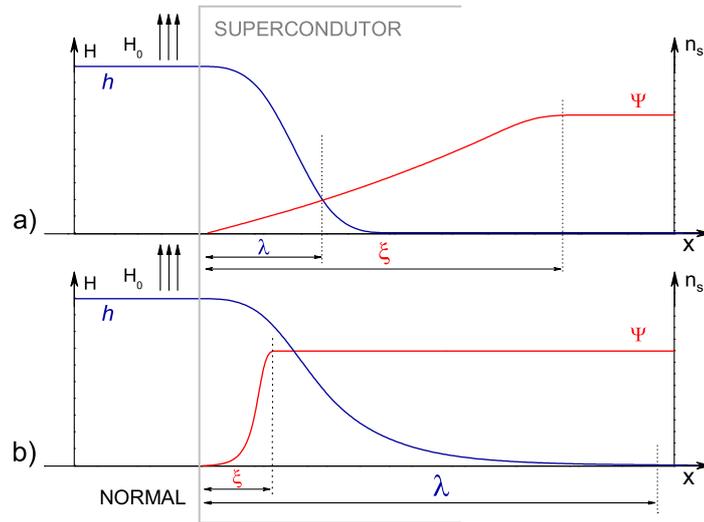


Figura 2.1: Ilustração das diferenças entre os supercondutores do tipo I (a) e do tipo II (b). Do lado direito, existe um supercondutor cuja densidade n_s no seu interior é constante, e em direção a interface com a região normal, ela começa a decair. No estado normal, o campo magnético é constante e decresce a partir da interface em direção ao interior do material supercondutor.

De acordo com Abrikosov [9], para materiais com $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ o material é um supercondutor do tipo I, e para $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$, o material é do tipo II.

As propriedades magnéticas dos dois tipos de supercondutores na presença de um campo magnético externo são essencialmente diferentes, conforme esquematizado na Figura 2.2. A linha tracejada representa o comportamento dos supercondutores do tipo I. Com o aumento do campo magnético externo, a magnetização ($-4\pi M$) também aumenta proporcionalmente, de maneira que o campo seja excluído do interior do material. Isto ocorre até que o campo magnético atinja o valor crítico H_c , quando neste momento, ocorre um desaparecimento descontínuo da magnetização e o campo penetra o interior do material o qual deixa de ser supercondutor.

Os supercondutores do tipo II seguem o mesmo padrão para baixos valores de campo, mas quando o campo é aumentado até atingir o campo crítico inferior H_{c1} , a magnetização começa a decair de uma forma contínua, permitindo que o campo magnético penetre aos poucos no interior do material em forma de vórtices, até o limite de campo crítico superior H_{c2} , onde o material deixa de ser supercondutor. Este desaparecimento contínuo da magnetização estabelece que a transição em H_{c2} seja uma transição de segunda ordem. Devido a penetração parcial do fluxo magnético, o custo de energia diamagnética para manter o campo fora do material é menor. Dessa maneira, H_{c2} pode ser muito maior do que o campo

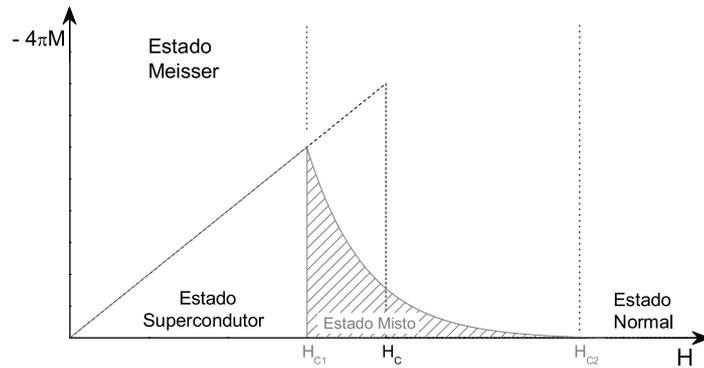


Figura 2.2: Curva de Magnetização em função do Campo magnético aplicado. Exemplifica o comportamento dos supercondutores do tipo II.

crítico termodinâmico H_c . Esta propriedade tornou possível a construção de magnetos supercondutores que atingem altos campos magnéticos.

Na região entre H_{c1} e H_{c2} chamada de *estado misto*, o campo penetra gradualmente o interior do material na forma de linhas de fluxo magnético e, devido as propriedades diamagnéticas, ocorre a formação de um vórtice de supercorrentes em torno de cada uma dessas linhas de campo, concentrando o fluxo no seu interior e isolando-o do resto do material. Devido a presença do campo, o interior do vórtice é normal (não-supercondutor) e as outras regiões do material permanecem com as suas propriedades supercondutoras. Dessa forma, existe em cada vórtice uma interface entre uma região normal (interior) e outra supercondutora (exterior) semelhante à discutida anteriormente. Este panorama está esquematizado na Figura 2.3.

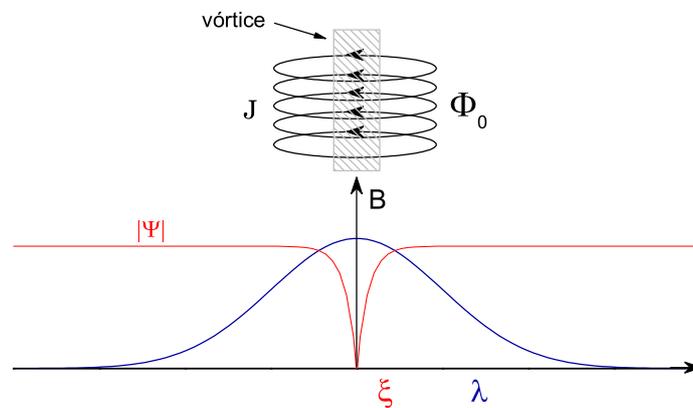


Figura 2.3: Estrutura de um vórtice e os comportamentos do campo B e do parâmetro de ordem supercondutor Ψ

Na Figura 2.3, observa-se que o fluxo magnético no interior do vórtice decai gradualmente na direção radial até se anular, enquanto a densidade de elétrons supercondutores aumenta mais rapidamente também a partir do interior. A região normal no interior do vórtice possui um raio de valor ξ , e a região onde o campo decai, possui o raio de valor λ que é tomado como o próprio raio do vórtice. O

fluxo magnético transportado por cada vórtice é quantizado, e o seu *quantum* de fluxo é dado por:

$$\Phi_0 = \int B \cdot dA = \frac{hc}{2e} = 2.07 \times 10^{-7} \text{ G} \cdot \text{cm}^2 \quad (2.3)$$

Um outro resultado da análise de Abrikosov prediz que os vórtices deveriam se organizar na forma de uma rede regular. Embora ele tenha predito uma rede quadrada, foi mostrado posteriormente, corrigindo um erro numérico, que a rede triangular é a situação mais estável e compacta na qual os vórtices se acomodam.

Um exemplo da formação da rede de vórtices em um supercondutor do tipo II como em MgB_2 é mostrado na Figura 2.4 [20]. Esta imagem é obtida através da técnica de observação direta da formação de vórtices conhecida como Decoração de *Bitter* de alta resolução, usualmente utilizada em monocristais, uma vez que é necessário um certo grau de perfeição na superfície do material.

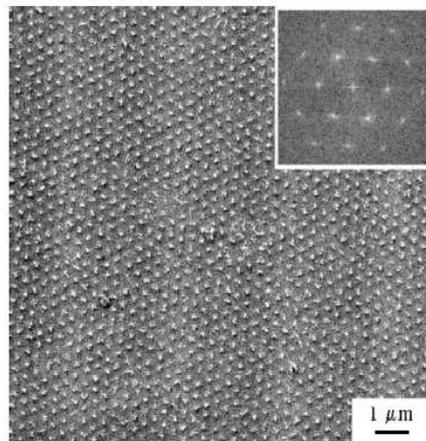


Figura 2.4: Rede de vórtices triangular em um campo magnético de 200 Oe para uma amostra monocristalina de MgB_2 . *Inset*: Padrão FFT (*Fast Fourier Transform*) numa escala arbitrária. Fonte: Vinnikov *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 092512 (2003).

A seguir, discutiremos o problema do aprisionamento dos vórtices no material supercondutor devido a presença de centros de aprisionamento (*pinning*).

2.1.2 Aprisionamento (*pinning*) de Vórtices

Um supercondutor do tipo II não suportará uma corrente persistente sem resistência, a não ser que exista algum mecanismo que evite a movimentação dos vórtices pela força de Lorentz. Tal mecanismo é chamado de força ou potencial de *pinning* (aprisionamento), pois ele fixa os vórtices em certos locais no material. O *pinning* resulta de qualquer não-homogeneidade do material, onde alguns locais são mais energeticamente favoráveis do que outros. Para serem mais efetivas, essas não-homogeneidades devem estar em uma escala da ordem de ξ ou de λ (por exemplo, $\approx 10^{-6}$ a $\approx 10^{-5}$ cm). Se o *pinning* for forte o suficiente, o movimento do vórtice pode ser reduzido de tal forma que o supercondutor se comporte como um condutor perfeito. No entanto, para correntes intensas, sempre haverá um movimento termicamente ativado chamado de *flux creep*, no qual os vórtices passam de um centro de

pinning para outro e, em alguns casos, isto irá ocorrer a uma taxa mensurável. Se o *pinning* é fraco comparado à força de movimento, os vórtices se movem de forma quase estacionária, em uma velocidade limitada pelo arraste viscoso. Este movimento é chamado de *flux flow*. Portanto, para aplicações práticas, deve-se evitar ao máximo o movimento dos vórtices, mantendo a taxa de "oscilação" entre um centro de *pinning* e outro em um nível reduzido.

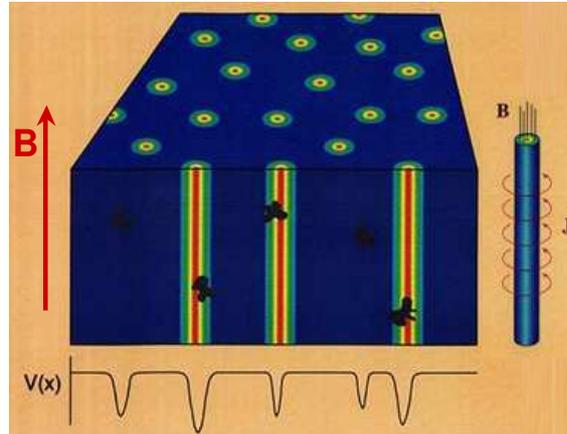


Figura 2.5: Vórtices numa placa supercondutora. As manchas escuras representam centros de aprisionamento dos vórtices.

A força de *pinning* determina portanto a corrente crítica necessária para que se inicie o movimento das linhas de fluxo. O *pinning* pode impedir o supercondutor de atingir o equilíbrio termodinâmico de suas propriedades magnéticas, causando irreversibilidade no seu comportamento magnético. No que chamamos de estado crítico, o supercondutor carrega a máxima densidade de corrente em todas as regiões sem o aparecimento do movimento dos vórtices devido ao efeito de *pinning*. Além da presença de centros de *pinning* localizados, distorções elásticas da rede de linhas de fluxo são necessárias para obter forças de *pinning* finitas, ao menos para uma distribuição arbitrária de sítios de aprisionamento. O ganho de energia da rede de vórtices, atingido através do ajuste da configuração das linhas de fluxo à distribuição espacial de centros de *pinning*, pode resultar de várias interações diferentes. Para linhas de vórtices quase isoladas, o *pinning* pode resultar da interação entre o núcleo normal do vórtice e uma não-homogeneidade (defeito) local no material, com uma força de *pinning* máxima por unidade de comprimento dada por:

$$f_{core} = \frac{H_c^2}{8} \xi \quad (2.4)$$

onde H_c é o campo crítico e ξ o comprimento de coerência (correlação).

Além da energia do núcleo normal do vórtice, linhas de vórtice quase isoladas contêm uma contribuição para a energia proveniente dos campos magnéticos e das supercorrentes circulares associadas com as linhas. Imperfeições na amostra irão modificar a distribuição de campos magnéticos e de supercorrentes, resultando em variações espaciais da energia do vórtice e, em uma interação magnética de *pinning*. A força de interação magnética atinge o seu valor máximo no centro do vórtice, com um

valor por unidade de comprimento dado por:

$$f_{pmag} = \Phi_0 \frac{H}{4\pi\lambda} \quad (2.5)$$

onde Φ_0 é o fluxo magnético, H é o campo magnético aplicado ($H \approx H_{c1}$) e λ o comprimento de penetração.

A interação com o núcleo prevalece sobre a interação magnética para altos valores de κ . A razão para isto pode ser encontrada nos diferentes alcances das duas interações. Este alcance equivale aproximadamente ao comprimento de coerência ξ para a interação com o núcleo, e ao comprimento de penetração λ para a interação magnética.

Na próxima seção apresentaremos a revisão bibliográfica relacionada com o composto supercondutor do tipo II estudado nesta tese.

2.2 O composto supercondutor MgB_2

Esta parte da tese ilustra as principais propriedades do estado normal e supercondutor do composto MgB_2 estudado fundamentalmente através da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Não é qualquer material supercondutor que pode ser estudado por esta técnica sem que ele seja dopado com algum íon magnético como "espião". Em especial, no MgB_2 é esperado que o espalhamento spin-órbita dos elétrons seja pequeno, permitindo que os elétrons de condução sejam bons candidatos para serem utilizados como sonda na investigação do ambiente local por RPE (CESR), fazendo deste um caso particular.

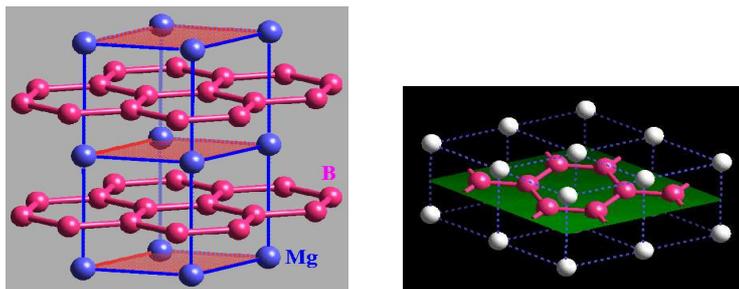


Figura 2.6: Estrutura cristalina de MgB_2 : hexagonal simples tipo AlB_2 (SG $P6/mmm$, D_{6h}^1). Os átomos de Mg estão localizados no centro dos hexágonos formados por B e doam seus elétrons para os planos de B. A distância entre os planos de B é significativamente maior do que as distâncias B-B no plano.

O MgB_2 é considerado um material "antigo", conhecido desde 1950, porém, só recentemente descoberto como sendo um material supercondutor (tipo II) convencional (BCS), com uma temperatura crítica considerável, $T_c \cong 40$ K para sua simples estrutura hexagonal. Esta descoberta confirma as previsões de altas T_c em compostos contendo elementos leves, acreditando que as camadas de boro (B) metálico desempenham um papel crucial na supercondutividade do MgB_2 . De acordo com cálculos de estrutura de bandas [21], a supercondutividade neste composto é resultado do acoplamento elétron-fônon no plano da sub-rede do B.

O que faz o composto MgB_2 tão especial?

- Sua alta temperatura crítica ($T_c \simeq 40$ K),
- simples estrutura cristalina (Figura 2.6),
- grande comprimento de coerência ($\xi_{ab}(0) = 3.7 - 12$ nm, $\xi_c(0) = 1.6 - 3.6$ nm),
- altos campos críticos ($H_{c2}^{\parallel ab}(0) = 14 - 39$ T, $H_{c2}^{\parallel c}(0) = 2 - 24$ T),
- alta densidade de corrente crítica ($J_c(4.2$ K, 0 T) $> 10^7$ A/cm² e $J_c(25$ K, 2 T) $> 10^5$ A/cm²)
- Anisotropia: $\gamma = 1.2 - 9$ (de Lima: $\gamma \simeq 1.7$ em *crystallites*) [22]
- e a transparência dos contornos dos grãos ao fluxo de corrente.

Estas características fazem de MgB_2 um material promissor para aplicações de larga escala e para equipamentos eletrônicos [23].

Uma questão central é se ele representa ou não uma nova classe de supercondutores. Devemos também nos perguntar o porquê do grande interesse da comunidade científica (especializada) em estudá-lo, sabendo que sua temperatura crítica é 3 vezes menor do que a encontrada, por exemplo, para cupratos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) baseados em Hg ($T_c \simeq 134$ K).

Uma razão importante é o custo! Os fios supercondutores atuais são constituídos de 70% de prata. Comparado aos cupratos, MgB_2 possui uma "baixa" anisotropia. Esta característica, unida ao grande comprimento de coerência e à transparência dos contornos dos grãos com relação ao fluxo de corrente, faz com que MgB_2 seja de fato um bom candidato a aplicações.

Até o momento, este composto possui a maior T_c de sua classe: intermetálicos. No entanto, a descoberta da supercondutividade no MgB_2 , realimentou o interesse nos materiais supercondutores não-óxidos, iniciando assim a procura por supercondutividade em vários materiais como TaB_2 ($T_c \simeq 9.5$ K), $BeB_{2.75}$ ($T_c \simeq 0.7$ K), compósitos C-S ($T_c \simeq 35$ K), $MgCNi_3$ ($T_c \simeq 8$ K) e, surpreendentemente, até mesmo B elementar sob pressão com a mais alta temperatura crítica para um elemento simples ($T_c \simeq 11.2$ K).

A motivação do ponto de vista de RPE se dá basicamente pela possibilidade de se estudar o estado misto de um supercondutor do tipo II numa ampla faixa de temperatura, via a ressonância dos elétrons de condução (CESR).

Utilizando as frequências de 4.1 GHz (banda-S) e 9.5 GHz (banda X) o campo de ressonância (H_r para $g \simeq 2.00$) está entre $H_{c1} < H_r \ll H_{irr} \lesssim H_{c2}$, conseqüentemente, os elétrons de condução certamente estarão sondando a Distribuição de Campo Magnético Interno (DCMI) na rede de vórtices de um supercondutor tipo II como MgB_2 .

O fato do tamanho da amostra (tamanho do grão do pó 0.5 - 1 μm) ser menor do que o *skin depth* ($\delta \gtrsim 1 \mu m$) faz com que a forma de linha de CESR seja simétrica, do tipo Lorentziana (consultar Apêndice B), simplificando consideravelmente a análise dos resultados, uma vez que estamos lidando com a derivada da curva de absorção pura.

2.3 CESR em Supercondutores: Histórico

Na década de 70, três grupos reportaram, quase simultaneamente, RPE de impurezas de momentos magnéticos localizados no estado misto de supercondutores intermetálicos do tipo II [24–26]. Os efeitos causados pelo estado supercondutor na forma de linha da ressonância, ou seja, efeitos na largura de linha ΔH e no campo de ressonância (valor- g), foram mais tarde discutidos detalhadamente por Davidov *et al* [27].

Simultaneamente a estes estudos, Orbach [28] analisou as características observadas e as explicou em termos da distribuição de campo magnético interno (DCMI) na rede de vórtices de Abrikosov [9]. Seguindo os cálculos realizados por G. Lasher baseados nas equações de Ginzburg-Landau [29] e a análise dos resultados de ressonância magnética nuclear (RMN) em vanádio (V) apresentados por W. Fite e A. G. Redfield [30, 31], Orbach foi capaz de simular as características observadas experimentalmente baseadas na rede de vórtices de um supercondutor tipo II com DCMI.

Apesar de RPE de elétrons de condução (CESR) em metais ter sido descoberto nos anos 50 [32], somente na década de 80, D. C. Vier e S. Schultz registraram, para Nb, a primeira observação de CESR no estado misto de supercondutores do tipo II [33]. No entanto, devido ao baixo valor do campo crítico H_{c2} ($H_{c2}(T = 0) \simeq 4$ kOe), a forte diminuição na intensidade do CESR, aos efeitos de estreitamento (*motional narrowing*), ao fenômeno de relaxação e ao fraco aprisionamento de vórtices no estado misto [34–36], estes autores não foram capazes de observar os efeitos da DCMI na rede de vórtices através dos espectros de ressonância obtidas em seus experimentos de CESR.

Nemes *et al.* [37] reportaram a observação de CESR no estado supercondutor de K_3C_{60} ($T_C(H = 0) \sim 19$ K, $H_{c2}(T = 0) \sim 25$ T). Apesar disso, a dependência da largura de linha de CESR com a temperatura observada abaixo de T_C , não os permitiu distinguir a contribuição da DCMI na rede de vórtices dos processos de relaxação [34–36].

Recentemente, F. Simon e colaboradores [38] reportaram CESR em MgB_2 , quando já vínhamos investigando nossa amostra deste composto. Todavia, eles também não conseguiram observar nenhuma DCMI na rede de vórtices, provavelmente devido a escolha do alto campo/frequência utilizado em seus experimentos (35, 75 e 225 GHz), uma vez que eles estavam interessados em verificar fenômenos (como a anisotropia) próximos a H_{c2} . Com frequências dessa ordem, os campos de ressonância H_r são de fato da ordem de H_{c2} . Com esta consideração, eles puderam mostrar que, a $T \approx 5$ K, parte do espectro se encontrava no estado normal e parte no estado supercondutor, obtendo através de ajustes destes espectros, uma anisotropia da ordem de $\frac{H_{c2}^{ab}}{H_{c2}} \approx 6 - 9$.

Com a atenção voltada às propriedades do estado misto deste supercondutor tipo II, diferentemente de tentar observar a anisotropia neste composto, apresentamos nesse trabalho a primeira, direta e não ambígua observação da DCMI através de CESR. O efeito de desancoramento (*depinning*) da rede de linha de fluxo (FLL) é também investigado nas amostras de MgB_2 . Comparativamente ao estudo do composto estequiométrico, estudamos amostras de $Mg_{1-x}B_2$ ($0 \lesssim x \lesssim 0.15$) as quais são do mesmo *batch* das usadas no trabalho de P. A. Sharma *et al.* [39]. A tentativa de introduzir defeitos intensionalmente nos materiais com o intuito de poder estudar os efeitos causados por eles é uma prática que vem ganhando espaço na área experimental.

2.4 Metodologia Experimental

A supercondutividade em MgB_2 em $T_C \simeq 40$ K [40] e o alto campo crítico $20 \text{ T} \leq H_{c2}^{\parallel, \perp c} \leq 30 \text{ T}$ tem atraído muito interesse da comunidade científica e, dessa forma, nos estimulou a investigar o seu estado misto por meio de CESR.

Para sondar a DCMI na rede de vórtices por elétrons de condução, escolhemos nossas mais baixas fontes de microonda. Banda S ($\nu \simeq 4.1$ GHz, $H_r \simeq 1455$ Oe para $g \simeq 2.00$) e banda X ($\nu \simeq 9.5$ GHz, $H_r \sim 3390$ Oe para $g \simeq 2.00$) são adequadas para esta proposta, desde que para $T \ll T_C$ o campo de CESR, H_r , é maior que $H_{c1} \leq 500$ Oe e menor que o campo de irreversibilidade, $H_r \ll H_{irr}^{\parallel, \perp c} < H_{c2}^{\parallel, \perp c}$ e, portanto, os elétrons de condução estarão certamente sondando a DCMI na rede de vórtices.

Além disso, em $\nu \simeq 9.5$ GHz e $T \gtrsim 40$ K, a menor estimativa para o *skin depth* $\delta \gtrsim 1 \mu\text{m}$ ($\delta = \sqrt{\rho/\pi\mu_0\nu}$, com $\rho(T)$ obtido da Ref. [1]) é maior do que o tamanho médio das partículas de nossa amostra ($0.5 \div 1 \mu\text{m}$ determinado por microscopia óptica). Estes dois fatos contribuem para uma melhor razão sinal/ruído e simplificam as análises dos espectros de CESR, desde que uma linha de absorção Lorentziana pura é esperada para todas as temperaturas (Apêndice B).

2.4.1 Detalhes Experimentais

Amostras policristalinas de MgB_2 estequiométrico foram preparadas como descrito na Ref. [41] pelo prof. Dr. P. G. Pagliuso durante seu pós-doutoramento no Laboratório Nacional de Los Alamos (LANL), Novo México, EUA. Utilizou-se um pó de Mg (*Alfa/Esar*) mecanicamente misturado a um pó de partículas micrométricas de B (*JM: 5N*) na proporção de 1 Mg : 2 B. A mistura foi introduzida em um tubo de Ta o qual foi selado em um forno a arco e em seguida levado ao forno, utilizando fluxo de Argônio durante o tratamento térmico (Figura 2.7). A análise de difração de raios-X confirmou uma única fase de estrutura do tipo AlB_2 (grupo espacial P6/mmm).

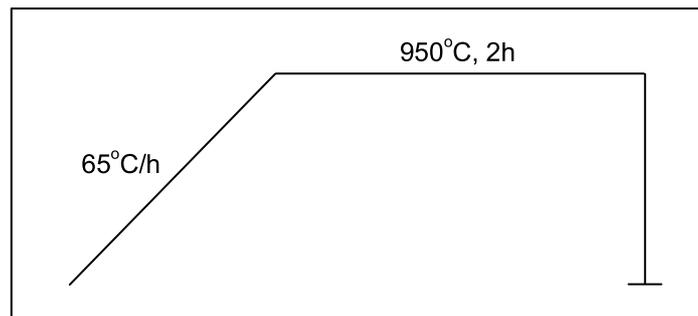


Figura 2.7: Esquema do tratamento térmico para crescimento de policristais de MgB_2 .

Já as amostras policristalinas com deficiência em Mg, também estudadas neste trabalho, $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ foram sintetizadas pelo Dr. S-W Cheong da Universidade de Rutgers (New Jersey), através do método de reação de estado sólido sob alta pressão. Um enorme cuidado foi tomado para assegurar a sistemática variação da deficiência de Mg, mantendo a quantidade de outras fases de impurezas desprezível ou constante. Utilizou-se um pó de Mg (*Alfa/Esar: 99.8 %*) juntamente com um pó de B amorfo de tamanho

submicrométrico (*Aldrich Chemical*: 99.995%), aplicando um método de duas etapas para a síntese das amostras, com o intuito de maximizar a homogeneidade química. De acordo com resultados de difração de raios-X e cuidadosos experimentos de microscopia de transmissão eletrônica (TEM), a presença de fases de impurezas mais comuns como MgB_4 e Mg ou B amorfo não-reagidos é desconsiderada para estas amostras. Somente uma desprezível quantidade de MgO independente de x foi encontrada [39].

O diamagnetismo ZFC (*zero field cooled*) e FCC (*field cool cooled*) foram medidos através de experimentos de $M_{dc}(T)$ num magnetômetro SQUID MPMS-5 QD (Apêndice F) em 10, 1455 (H_r de banda S) e 3387 Oe (H_r de banda X).

O experimentos de CESR foram realizados em um espectrômetro ELEXSYS-CW Bruker usando uma cavidade ressonante de baixo Q (*flexline*) para banda-S e uma TE_{102} para banda X. A microonda e o campo magnético externo estiveram sempre mutuamente perpendiculares em nossos experimentos. A potência de microonda foi tomada tão baixa quanto $0.1 \div 0.5$ mW para minimizar o ruído induzido pelo campo de microonda *ac* no estado supercondutor e, quando necessário, 4 varreduras foram acumuladas para melhorar a razão sinal/ruído. Um sistema *lock-in*/campo de modulação de 100 kHz e um controlador de temperatura de fluxo de gás hélio foram utilizados (Apêndice A).

2.5 Resultados Experimentais e Análises

Os resultados apresentados a seguir consistem de um enfoque dado ao estudo dos estados normal e supercondutor do composto MgB_2 , basicamente através da técnica de RPE devido a elétrons de condução: CESR. Todavia, medidas de susceptibilidade dc ofereceram forte suporte à análise dos resultados e contribuíram para a determinação do diagrama de fases na região supercondutora de nossa amostra, como será apresentado.

A seguinte seção está subdividida em dois tópicos. O primeiro, trata de nossa investigação na amostra estequiométrica de MgB_2 . Já o segundo, consiste do estudo em amostras com vacâncias de Mg, ou seja, $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_6$ ($x \neq 0$).

2.5.1 Resultados Experimentais e Análises para a amostra estequiométrica de MgB_2

Logo após ter sintetizado a amostra policristalina de MgB_2 , o Dr. P. G. Pagliuso a caracterizou medindo as componentes real (χ') e imaginária (χ'') da susceptibilidade ac , determinando assim a temperatura crítica $T_C \simeq 39$ K, como indicado na Figura 2.8.

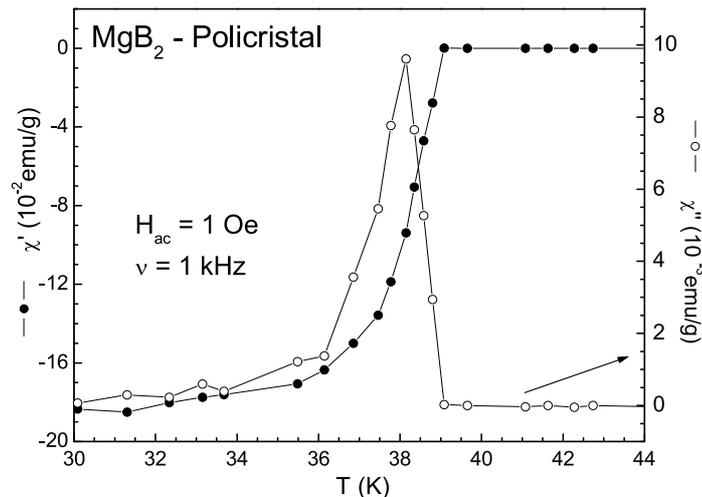


Figura 2.8: Medida de $\chi_{ac}(T)$ evidenciando a $T_C \simeq 39$ K para nossa amostra policristalina de MgB_2 .

Espectros de CESR em um fino pó de MgB_2 estequiométrico, diluído em parafina de alta qualidade, foram obtidos desde temperatura ambiente até muito baixas temperaturas, para duas distintas bandas de frequência, ou seja, bandas S (4.1 GHz) e X (9.5 GHz), com campos de ressonância para $g \simeq 2.00$ (valor- g próximo ao do elétron livre - 2.0023) de 1455 Oe e 3390 Oe, respectivamente. Alguns destes espectros, para a frequência de banda X, estão mostrados na Figura 2.9.

Fazendo uma calibração da intensidade do CESR utilizando uma amostra padrão (*strong pitch* em KCl) em temperatura ambiente (Apêndice C), obtivemos um número de spins de $\sim 3.6 \times 10^{20}$ spins/cm³ e, conseqüentemente, uma susceptibilidade de spin de $\chi_s \approx 1.4(5) \times 10^{-5}$ emu/mol.

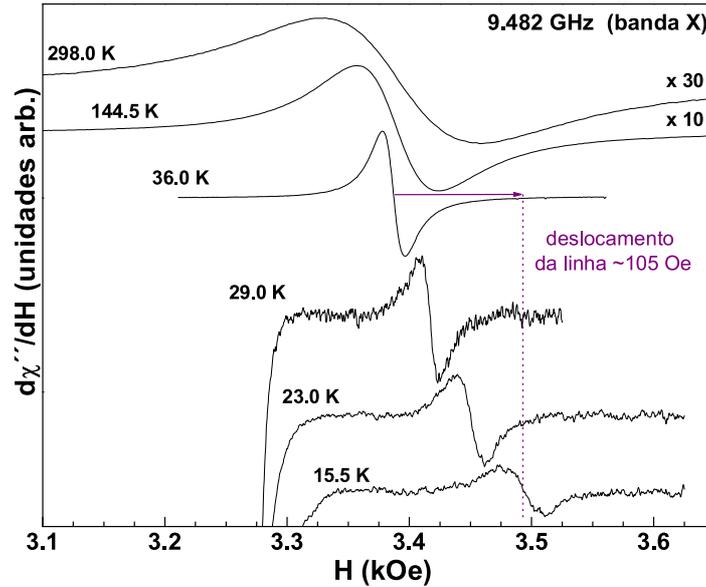


Figura 2.9: Espectros de CESTR em banda X no regime FCC acima e abaixo de T_C (3387 Oe) $\simeq 36$ K para um fino pó de MgB_2 . Similares espectros foram encontrados para os experimentos em banda-S (não mostrados).

Usando então a aproximação de gás de elétrons livres ($\chi = \mu_B^2 N(0)$), extraímos a densidade de estados (DOS) no nível de Fermi, $N(0) \simeq 0.42(5)$ estados/eV \cdot célula unitária, a qual está em boa concordância com a obtida por cálculos teóricos de estrutura de banda ($N(0) \simeq 0.65$ estados/eV \cdot célula unitária) [21].

Uma prática muito utilizada para verificar se a ressonância é proveniente do volume (*bulk*) da amostra e não de alguma entidade paramagnética espúria na superfície, é fazer uma comparação da forma de linha da ressonância obtida para uma pastilha (ou muitas vezes monocristal) e para um pó bem fino do mesmo composto. Apresentamos na Figura 2.10.(a), espectros de CESTR em banda X (9.155 GHz) medidos em temperatura ambiente para estas duas formas de amostra: um pó fino e para uma pastilha do mesmo pó. No caso da pastilha, foi observada uma forma de linha Dysoniana com uma relação A/B ≈ 2.1 (mistura do modo de absorção e do modo de dispersão de uma linha Lorentziana) indicando que o tamanho da amostra é maior ou comparável ao *skin depth*, δ , e com uma intensidade menor (4 \times) comparada ao da amostra em forma de pó (Apêndice B). Estes resultados confirmam que os CESTR é relativo ao volume (*bulk*) da amostra. Vale a pena mencionar que nossos experimentos sempre revelaram a presença de somente uma única ressonância para nossa amostra de MgB_2 estequiométrica.

Espectros de CESTR em banda X nos regimes ZFC (*Zero Field Cooling measuring warming*) e FCC (*Field Cooling measuring Cooling*) no estado supercondutor misto, para $T = 20$ K, são mostrados na Figura 2.10.(b). Fica evidente o deslocamento da posição da linha de ressonância para mais altos campos magnéticos, ~ 20 Oe maior para o experimento no regime ZFC, efeito este causado pela notória blindagem (*shielding*) diamagnética causada pelas supercorrentes no estado supercondutor de um material.

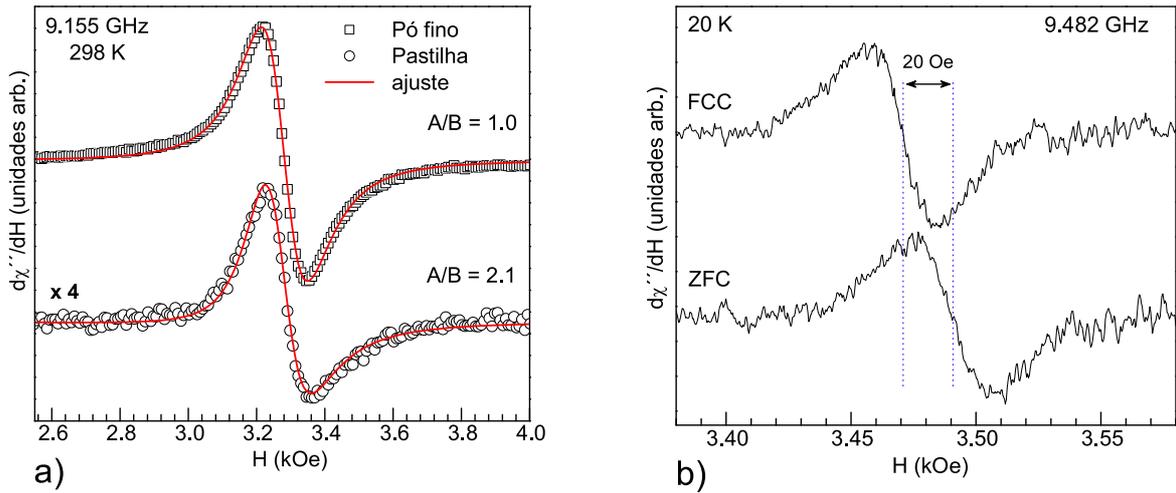


Figura 2.10: a) Espectros de CESTR (banda X) em T ambiente para um pó fino (\square) e uma pastilha (\circ) juntamente com ajustes de forma de linha Lorentziana e Dysoniana (—) (Apêndice B); b) Espectros de CESTR em banda X nos regimes ZFC e FCC no estado superconductor misto, para $T = 20$ K.

No que segue, iremos discutir os resultados provenientes da análise dos CESTR no regime FCC para as duas diferentes bandas de frequência, S (4.1 GHz) e X (9.5 GHz), para a amostra policristalina estequiométrica de MgB_2 .

A dependência da intensidade relativa dos espectros $I(T)/I^n(40\text{ K})$ com a temperatura, o deslocamento do campo de ressonância relativo ao estado normal, $H_r(T) - H_r^n(40\text{ K})$, e a largura de linha, $\Delta H_{pp}(T)$, dos CESTR, estão apresentados nas Figuras 2.11.(a-c), respectivamente.

No estado normal, $T \geq 39$ K, encontramos uma forma de linha dos CESTR Lorentziana em todas as temperaturas e, dentro da resolução experimental, $I^n(T)$ e $H_r^n(T)$ são independentes da temperatura, indicando que a ressonância pode ser de fato atribuída aos elétrons de condução ($g = 2.003(2)$), como esperado para um metal leve [36].

A Figura 2.11.(c) mostra que acima de ~ 33 K, a largura de linha ΔH_{pp} é independente da frequência, sugerindo assim um CESTR homogêneo. Entre 40 K e 130 K, ΔH_{pp} segue grosseiramente o comportamento da resistividade $\rho(T)$ com a temperatura. A $\rho(T)$ mostrada nesta figura foi obtida da medida de um fio de MgB_2 reportada por Canfield *et al.* [1]. Este resultado sugere que nesta região de temperatura, a relaxação spin-rede dos elétrons de condução é dominada por fônons via acoplamento spin-órbita [42, 43].

No entanto, acima de 130 K, ΔH_{pp} exibe evidente desvio de $\rho(T)$ e ainda, acima de ~ 250 K, permanece quase constante, atingindo um valor de ~ 130 Oe. Este resultado indica que enquanto o livre caminho médio dos elétrons de condução ainda está diminuindo na região de altas temperaturas, o espalhamento *spin-rede* permanece em torno do mesmo.

No estado superconductor, $T \lesssim 39$ K, os resultados de CESTR nas duas bandas de frequência revelam:

1. uma forte queda na razão sinal/ruído de CESTR com o sinal se tornando muito fraco a 4.2 K para banda X (Figura 2.11.(a)),

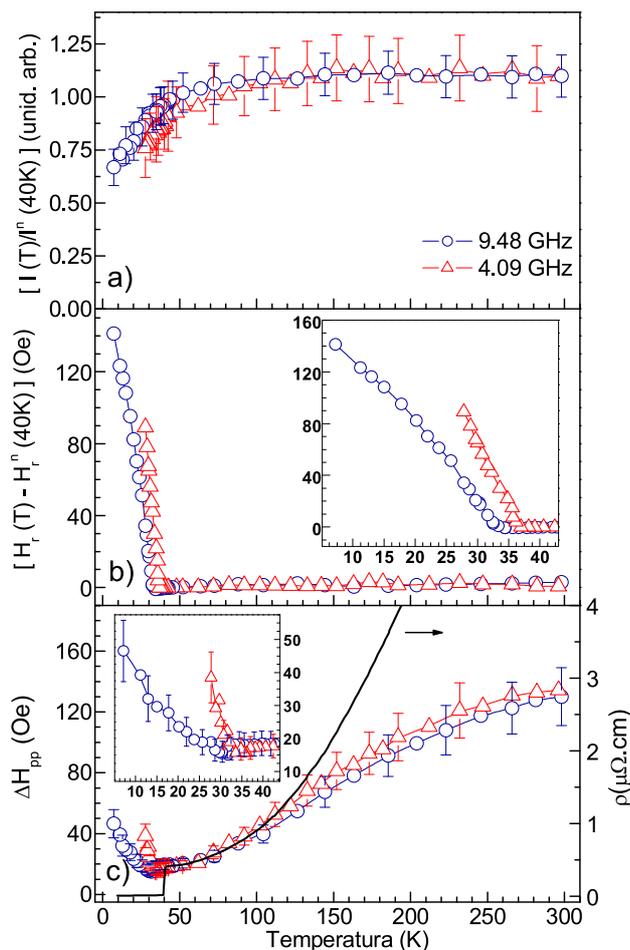


Figura 2.11: Dependência com a temperatura para as bandas S e X de: a) Intensidade relativa, $I(T)/I^n(40\text{ K})$; b) deslocamento do campo de ressonância, $H_r(T) - H_r^n(40\text{ K})$ e; c) $\Delta H_{pp}(T)$ e $\rho(T)$ (extraído da Ref. [1])

2. um evidente deslocamento da posição da linha de ressonância para altos campos magnéticos (Figura 2.9 e 2.11.(b)),
3. a largura de linha, ΔH_{pp}^s , não muda até 35 K (para o caso de banda S) e ~ 26 K (para o caso de banda X), assumindo aproximadamente o mesmo valor que no estado normal em baixa temperatura, $\Delta H_{pp}^n \simeq 18$ Oe (Figura 2.11.(c)) e,
4. um forte e evidente alargamento acompanhado de uma distorção da linha (com maior alargamento no lado de baixo campo de ressonância) abaixo de ~ 35 K (banda S) e ~ 26 K (banda X).

A queda de $I(T)/I^n(40\text{ K})$ para $T \lesssim 39$ K é atribuída ao decréscimo do número de elétrons de condução no estado normal excitados através do *gap* supercondutor, $\Delta \approx 1.8 \div 3$ meV [23]. A fração dos elétrons de condução normais em $T \simeq 7$ K, $I(7\text{ K})/I^n(40\text{ K}) \simeq 0.7$, é relativamente grande, característica atribuída ao estado misto presente em supercondutores do tipo II. Neste momento já existe o consenso de que MgB_2 é um supercondutor mediado por fônons [21,40,41], o qual possui suas exóticas e incomuns

propriedades devido a vasta diversidade de acoplamento elétron-fônon nas camadas desconectadas da superfície de Fermi [44]. O modelo de dois *gaps* assume um grande *gap* supercondutor para as camadas cilíndricas originárias das ligações σ B-B e um pequeno *gap* para a camada dos elétrons π . Cálculos de banda [44] estimam que cerca de metade da densidade de estados (DOS) está na banda π , portanto, o modelo de dois *gaps* prediz que próximo ao *gap* em 1 T é restituído cerca de metade da densidade de estados normais. Dentro de uma aproximação simplificada, esperaríamos que propriedades proporcionais a DOS, como por exemplo a susceptibilidade de spin, a qual está diretamente relacionada com a intensidade do CESR, deveria atingir metade do valor de seu estado normal em ~ 1 T, ao passo que a metade restante, originária das bandas σ , deveriam recompor gradualmente com maior aumento do campo até H_{c2} . O valor de $I(7\text{ K})/I^n(40\text{ K}) \simeq 0.7$ está em muito boa concordância com o argumento acima, considerando que para nossos experimentos utilizou-se campos magnéticos da ordem de 30% de 1 T.

O aumento de $H_r(T)$ para $T \lesssim 36$ K mostrado na Figura 2.11.(b) é causado pela blindagem (*shielding*) parcial do campo magnético externo pelas supercorrentes (ver também Figura 2.9). Abaixo de ~ 50 K, ΔH_{pp} tem o mesmo valor em ambas as bandas de frequência e permanece constante em $\sim 18(2)$ Oe até 35 K e 26 K para as bandas S e X, respectivamente (Figuras 2.11.(c) e 2.13). Além disso, tanto nestes intervalos de T quanto no estado normal, a forma de linha permanece sempre Lorentziana (simétrica A/B $\simeq 1$).

Estes resultados sugerem então que:

- para as bandas S e X os intervalos de temperatura correspondentes a $35 \lesssim T \lesssim 37$ K e $26 \lesssim T \lesssim 35$ K devem estar associados ao regime de movimento viscoso dos vórtices que, via mecanismos de *motional narrowing* (estreitamento da linha produzido pelo movimento aleatório dos vórtices no estado líquido ou viscoso), deve ser responsável pela ausência do alargamento de linha não-homogêneo esperado pela DCMI numa rede de vórtices aprisionados e,
- a relaxação dos elétrons de condução (representada pela largura de linha ΔH_{pp}^s) no estado supercondutor foi encontrada como sendo independente de T , exceto para uma pequena diminuição de ΔH_{pp}^s (menor que o erro experimental, Figura 2.11.(c)).

Entretanto, abaixo de ~ 35 K (para o caso de banda S) e ~ 26 K (para o caso de banda X), a linha de CESR claramente alarga e distorce, revelando a presença de uma DCMI que atribuímos neste momento, ao regime de aprisionamento de vórtices.

Vale a pena notar que este alargamento não pode ser atribuído a uma distribuição aleatória da anisotropia do campo crítico $H_{c2}^{\parallel, \perp c}$. Isto pode ser afirmado porque na temperatura em que a linha de CESR de banda S começa a alargar, não vemos nenhum efeito na largura de linha para banda X (Figura 2.11(c) e 2.13), ou seja, o alargamento de linha é maior para menores campos magnéticos excluindo a possibilidade de alargamento não-homogêneo por efeito de campo.

Os espectros mostrados na Figura 2.12.(a) são referentes ao CESR em banda X para $T = 15.5$ K e 23.0 K. A forma de linha observada apresenta as características gerais esperadas para a derivada da absorção do CESR de elétrons de condução sondando uma distribuição de campo magnético interno

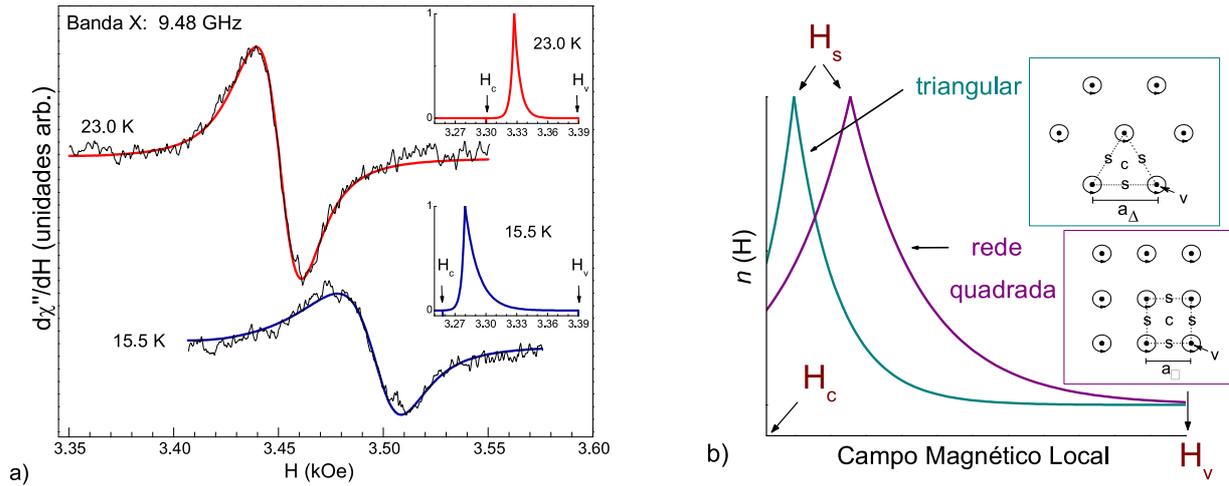


Figura 2.12: Espectros de CESTR em banda X em 15.5 K e 23.0 K e respectivas simulações (—). As distribuições, $n(H)$ (das simulações) estão nos *insets* do lado direito; b) forma de linha de Lasher, distribuição $n(H)$, para as redes Δ e \square .

(DCMI) na rede de vórtices de um supercondutor tipo II. Note que a razão sinal/ruído é muito menor comparada à obtida no estado normal devido a diminuição do número de elétrons de condução normais no estado supercondutor (Figura 2.11.(a)) e o inevitável ruído produzido pela interação entre vórtices e os campos de microonda (e de modulação ac) externos necessários para a detecção dos CESTR [45].

A Figura 2.12.(b) mostra a forma de linha de absorção de ressonância magnética nuclear (NMR) teórica, $n(H)$, calculada por G. Lasher usando a equação de Ginzburg-Landau [29] devido a DCMI numa rede de vórtices triangular (e quadrada) de Abrikosov. H_V corresponde ao campo máximo no interior do vórtice, H_C ao mínimo e H_S é o ponto de cela (maioria dos pontos da rede) de uma célula unitária da rede.

Por simplicidade, assumimos uma rede de vórtices genérica, sem determinar se é quadrada ou triangular, e calculamos a derivada do produto de uma convolução de uma forma de linha de absorção de NMR como a de Lasher, $n(H)$, com uma forma de linha de absorção do tipo Lorentziana para simular a derivada da absorção dos CESTR no estado supercondutor. Este programa foi feito utilizando o *software* Mathematica[®].

Nesta simulação foram considerados os seguintes parâmetros:

1. para H_V , o valor do campo de ressonância no estado normal $H_r^n \approx 3390$ Oe,
2. $\Delta H_{pp}^s \approx \Delta H_{pp}^n(40 \text{ K}) \approx 18(2)$ Oe (não considerando nenhum efeito de relaxação) [34–36]
3. e dois parâmetros ajustáveis, H_S e H_C .

Os resultados das simulações a partir desta convolução são dados na Figura 2.12(a) representados pelas linhas sólidas (vermelha e azul) sobre os espectros observados. As melhores simulações foram obtidas usando a distribuição, $n(H)$, mostrada nos *insets* do lado direito da Figura 2.12(a). A boa concordância obtida entre os espectros e as simulações indica que o alargamento e a distorção das

linhas de CESR acontecem devido a DCMI no estado misto, onde de fato existe uma rede de vórtices formada.

De acordo com nossos resultados, a DCMI apresenta um pequeno desvio daquelas esperadas para as redes de vórtices triangular (onde $(H_S - H_C)/(H_V - H_C) \approx 7\%$) ou quadrada (onde $(H_S - H_C)/(H_V - H_C) \approx 20\%$). Atribuímos este fato a distorções da rede de vórtices devido a presença de um aprisionamento de vórtices relativamente forte em nossa amostra, indicando a marcante presença de não-homogeneidades (centros de *pinning*).

Na Figura 2.13, apresentamos um gráfico que resume todas estas observações. Os símbolos mostram o deslocamento do campo de ressonância $H_r^s(T) - H_r^n(40\text{ K})$ no estado supercondutor, e, as barras sólidas representam o alargamento da largura de linha no estado supercondutor relativo ao valor obtido no estado normal, $\Delta H_{pp}^s(T) - \Delta H_{pp}^n(40\text{ K})$. Note que estas barras não são barras de erro.

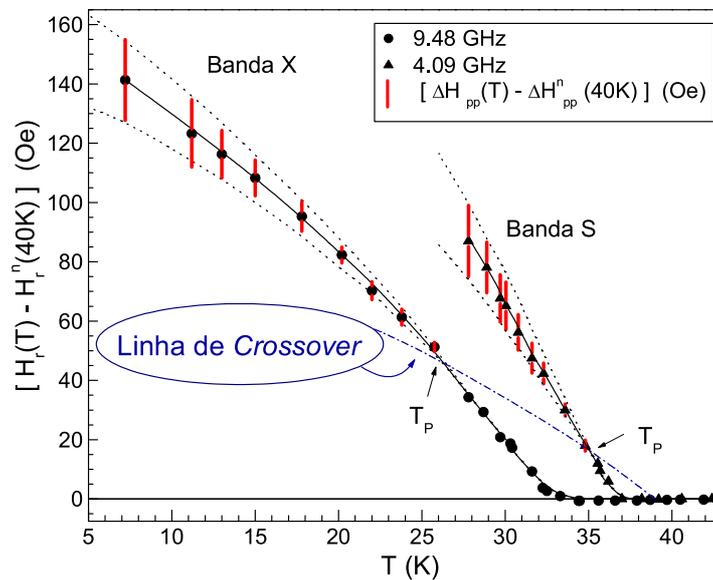


Figura 2.13: $H_r(T) - H_r^n(40\text{ K})$ (símbolos) e $\Delta H_{pp}^s(T) - \Delta H_{pp}^n(40\text{ K})$ (barras sólidas \neq "barras de erro").

Este alargamento deve estar diretamente associado ao desvio padrão, 2σ , da DCMI $n(H)$. A temperatura onde o campo de ressonância $H_r^s(T)$, desvia de $H_r^n(40\text{ K})$ concorda, dentro de $\sim 1\text{ K}$, com $T_C(H)$ obtido do começo (*onset*) da supercondutividade (Figura 2.14.(a)).

A temperatura onde $\Delta H_{pp}^s(T)$ excede a do estado normal $\Delta H_{pp}^n(40\text{ K})$ define a temperatura de aprisionamento de vórtices, $T_p(\nu)$. Esta temperatura separa o regime de movimento viscoso do regime de aprisionamento de vórtices, e a linha pontilhada na Figura 2.13 representa então a linha de *crossover* de um regime a outro, obtido por meio de experimentos de CESR.

No que segue, vamos fazer uma estimativa da frequência de desancoramento dos vórtices, comparando-a com a frequência utilizada nos experimentos de CESR. Isto servirá para verificar se a frequência de microonda utilizada em nossos experimentos são de fato suficientes para sondar esta mudança de regime.

Então, sabemos que o campo de microondas H_1 (campo oscilante) induz uma corrente de *screening*

a qual por sua vez exerce uma força nas linhas de fluxo, $j\Phi_0$ por unidade de comprimento (onde j é a densidade de corrente), "balançando-as" na direção de H_1 - lembrando que na técnica de RPE, H_1 é sempre perpendicular ao campo externo H .

Esta força é balanceada por forças de aprisionamento e forças viscosas,

$$\alpha_p x + \eta v = j\Phi_0 \quad (2.6)$$

onde α_p é a constante de aprisionamento (parâmetro de *Labusch*), x é o deslocamento dos vórtices, η é o coeficiente de arraste viscoso (viscosidade) e v é a velocidade das linhas de fluxo [46].

Das equações de movimento é possível obter a resistividade dos vórtices [46]

$$\rho_v = \left(\frac{\Phi_0 \cdot H}{\eta} \right) \cdot \left(\frac{1}{1 + i \frac{\omega_0}{\omega}} \right) \quad (2.7)$$

onde $\omega_0 = \alpha_p/\eta$, é a frequência de desancoramento (*depinning (crossover) frequency*) responsável por separar o regime de fluxo viscoso ($\omega \gg \omega_0$) do regime de aprisionamento de vórtices ($\omega \ll \omega_0$).

Estimamos também o coeficiente de viscosidade (no plano)

$$\eta = \frac{\Phi_0 \cdot H_{c2}^{\parallel c}}{\rho_n} \approx 10^{-6} Ns/m^2 \quad (2.8)$$

assumindo $H_{c2}^{\parallel c} = 2T$ [38] e $\rho_n = 0.4\mu\Omega.cm$ [1].

Dos *loops* de histerese medidos em baixa temperatura ($T = 6$ K, Figura 2.14.(b)) e usando o *modelo de Bean* de estado crítico aplicado a uma amostra com forma de disco (diâmetro $\simeq 1\mu m$), estimamos a densidade de corrente crítica

$$j_c (T = 6 \text{ K}, H = H_r = 3535 \text{ Oe}) \approx 10^{11} \text{ A/m}^2 \quad (2.9)$$

a qual está em boa concordância com prévios resultados [23].

Da equação de força de aprisionamento,

$$f_p = j_c \cdot \Phi_0 = \alpha_p \cdot \xi \quad (2.10)$$

onde $\xi = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi H_{c2}^{\parallel c}}}$ é o comprimento de coerência no plano [46], estimamos

$$\alpha_p \approx 1.5 \times 10^4 \text{ N/m}^2 \quad (2.11)$$

e, finalmente,

$$\omega_0 \approx 1.5 \times 10^{10} \text{ rad/s} \longrightarrow \nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \approx 2 \text{ GHz}. \quad (2.12)$$

Devido ν_0 ser da mesma ordem da frequência utilizada em banda X, $\nu \simeq 9.5$ GHz, e $j_c(T)$ diminuir com a temperatura, assumimos que o desancoramento de vórtice ocorre em $T \geq T_p(\nu)$ e os efeitos de

motional narrowing devem assim dar conta do decréscimo de $\Delta H_{pp}^s(T)$ para $\Delta H_{pp}^n(40\text{ K}) \simeq 18\text{ Oe}$.

Se tal interpretação é correta, $T_p(\nu)$ deveria estar deslocada para mais altas temperaturas quando utilizamos uma banda de menor frequência (menor H_r), o que de fato ocorre para o caso de banda S (4.1 GHz) (Figura 2.13).

Por outro lado, para $\nu \gg \nu_0$, nenhuma transposição (*crossover*) para o regime de aprisionamento (*pinning*) é esperado e portanto, nenhum alargamento e distorção de linha seria esperado abaixo de T_C . As medidas de CESR apresentadas na Ref. [38] para $\nu \geq 35\text{ GHz}$, a qual está bem acima de ν_0 , de acordo com nossa estimativa, mostraram uma separação e um alargamento de linha em 5 K que no entanto, foram corretamente atribuídos a coexistência de CESR em ambos os estados normal e supercondutor devido ao H_r estar próximo de H_{c2} .

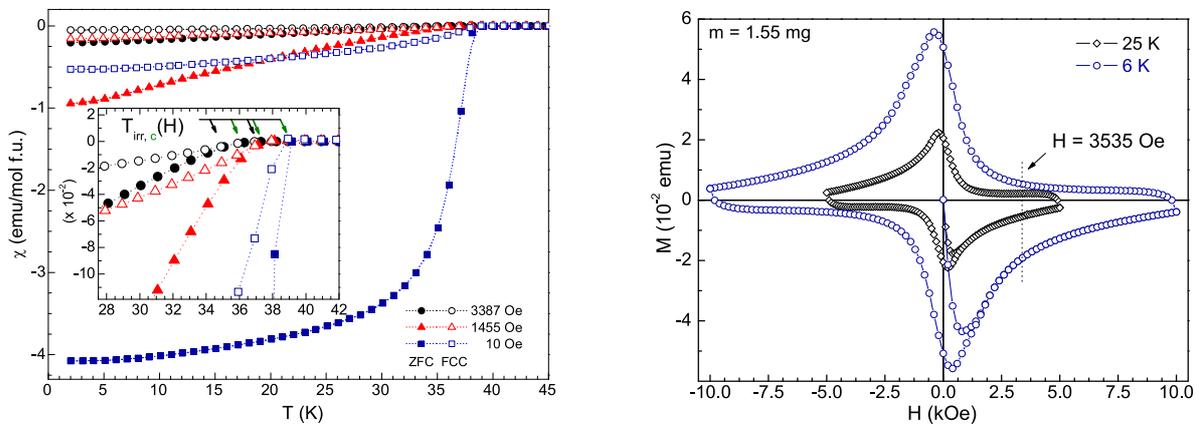


Figura 2.14: a) $\chi_{dc}(T)$ FCC e ZFC para $H = 10\text{ Oe}$, 1455 Oe e 3387 Oe . O *inset* mostra as temperaturas de irreversibilidade e o início (*onset*) da supercondutividade para cada campo aplicado; b) *Loops* de histerese em 6 K e 25 K. $H = 3535\text{ Oe}$ corresponde ao campo de ressonância do CESR medido em banda X para $T = 6\text{ K}$.

A Figura 2.14.(a) apresenta a susceptibilidade magnética $\chi_{dc}(T)$ em regimes ZFC e FCC para os campos magnéticos de 10, 1455 (banda-S) e 3387 Oe (banda-X). Para estes diferentes campos, é indicado no *inset* da Figura 2.14.(a) o início da supercondutividade $T_C(H)$ e as temperaturas de irreversibilidade, $T_{irr}(H)$. Para $H = 10\text{ Oe}$ obtemos $T_C \simeq T_{irr} = 39\text{ K}$. *Loops* de histerese para $T = 6\text{ K}$ e 25 K utilizados na estimativa da densidade de corrente crítica são mostrados na Figura 2.14.(b).

Recordando as propriedades do estado normal de MgB_2 , encontramos para $T \gtrsim 200\text{ K}$ uma $\chi_{dc}(T) = 2.5 \times 10^{-5}\text{ emu/mol}$ independente da temperatura, após ter descontado devidamente o diamagnetismo do caroço (*core*).

Comparando este valor com o obtido através dos cálculos de densidades de estados (DOS) teóricos, $N(0) \approx 0.65(5)\text{ estados/eV} \cdot \text{célula unitária}$ e usando a relação

$$\chi = \mu_B^2 \cdot N(0) \quad (2.13)$$

podemos estimar o fator de Stoner,

$$\left(\frac{\chi_{dc}}{\chi}\right) = \left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \approx 1.2 \quad (\because \alpha \approx 0.16(6)) \quad (2.14)$$

devido as interações de troca elétron-elétron em MgB_2 .

Finalizando o estudo, apresentamos na Figura 2.15 o Diagrama de Fase supercondutor para a região de baixos campos magnéticos para nossa amostra de MgB_2 estequiométrica, mostrando a linha de *crossover*, $T_p(\nu)$ (obtida por CESR) e a linha de irreversibilidade (obtida por χ_{dc}). Este Diagrama resume toda a discussão realizada acima, comprovando que em nossos experimentos de CESR, as frequências utilizadas foram sempre da ordem da frequência de desancoramento de vórtices estimada, atestando a veracidade da existência de uma linha de *crossover* entre os regimes de movimento viscoso e o regime de aprisionamento de vórtices.

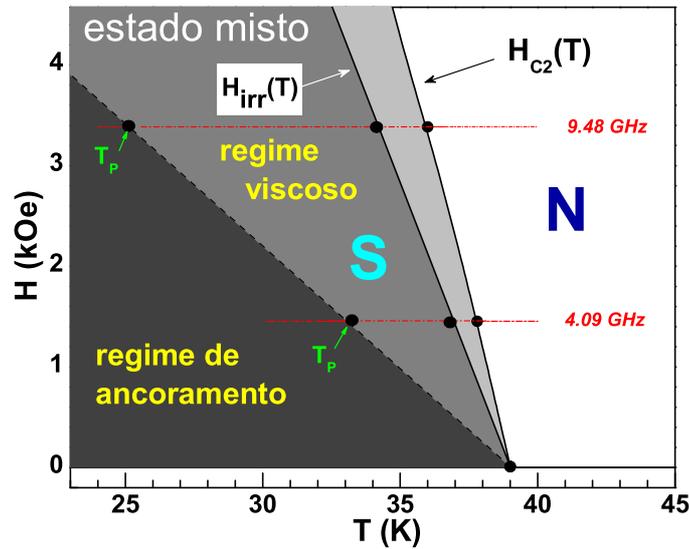


Figura 2.15: Diagrama de fases para nossa amostra de MgB_2 estequiométrica para a região de baixos campos magnéticos, com resultados provenientes dos experimentos de CESR e de $M_{dc}(T)$.

Finalmente, os resultados apresentados aqui e aqueles apresentados por Simon *et al* [38] são de certa forma complementares, embora abaixo de T_C , nenhum de nossos espectros mostraram o correspondente CESR para a fase normal reportado na Referência [38].

Paralelamente ao estudo desenvolvido na amostra estequiométrica de MgB_2 , investigamos outras diferentes amostras, fora de estequiometria estequiometria, de $Mg_{1-x}B_2$, as quais apresentam deficiência em Mg. Os resultados encontrados neste estudo estão apresentados na seguinte seção.

2.5.2 Resultados Experimentais e Análises para a amostra de $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($x \neq 0$)

As amostras policristalinas do composto supercondutor MgB_2 dopadas com deficiência de Mg despertaram grande interesse após revelarem, por medidas de resistividade elétrica, $\rho(T)$, uma evidente mudança de comportamento. De forma marcante, a magnitude de $\rho(T)$ muda drasticamente com a quantidade de vacâncias de Mg, próximo a 8 ordens de magnitude (em $T \simeq 300$ K). Note que a amostra mais isolante (VII na Figura 2.16) corresponde a $x \simeq 0.15$ e a mais metálica (I) corresponde a $x \simeq 0$.

Observamos que, mesmo as amostras mais resistivas (II)-(VII) se tornam tão metálicas quanto a amostra (I) (tanto em magnitude quanto em dependência de T) após *annealing* em vapor de Mg, indicando que qualquer deficiência de Mg é facilmente preenchida. Portanto, acreditamos que esta drástica mudança na resistividade é somente devido a presença de vacância de Mg. Na Figura 2.16, podemos observar que somente as amostras mais resistivas (VI, VII) começam a mostrar sinais de

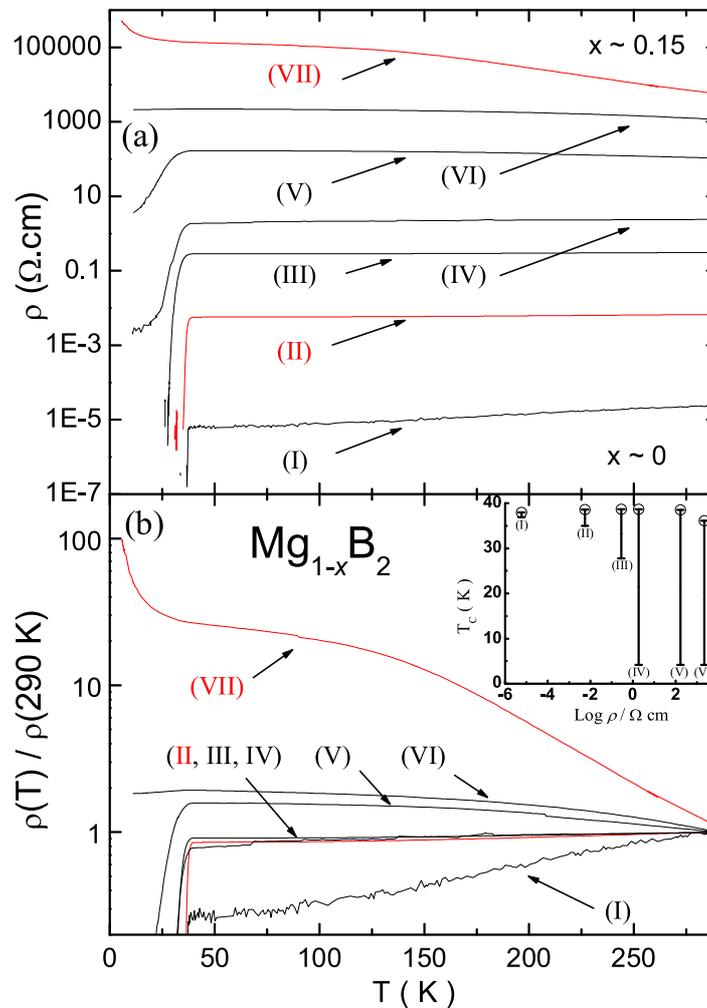


Figura 2.16: $\rho(T)$ para $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ para $0 \lesssim x \lesssim 0.15$ em função de T . Os algarismos romanos (I)-(VII) indicam o aumento no valor de x . As amostras estudadas neste trabalho são as de número II e VII destacadas em cor vermelha.

uma dependência de caráter isolante com T . Esta tendência dá indícios de que está ocorrendo uma condução percolativa através de regiões metálicas separadas por regiões isolantes.

De acordo com estas observações, surgiu o interesse de realizar um estudo sistemático em função da concentração x presente nestas amostras utilizando como principais técnicas, RPE, Calor Específico e $M_{dc}(T)$.

Assim, experimentos de RPE em elétrons de condução (CESR) em função de T foram realizados nos estados normal e misto de $Mg_{1-x}B_2$. Amostras policristalinas com $x \cong 0$ e 0.15 nominais foram estudadas em 9.48 GHz ($H_r \simeq 3380$ Oe). Nossos resultados dão suporte ao interessante efeito associado à presença de deficiência de Mg neste composto: uma separação de fase entre regiões ricas (*isolante*) e pobres (*metal supercondutor*) em vacância de Mg para a amostra com $x \simeq 0.15$. A temperatura de desancoramento, T_p , para $x \cong 0.15$ foi obtida e confrontada com nossos prévios resultados para a amostra estequiométrica [47].

Em nossa exposição anterior, foi mostrado que usando CESR para investigar o estado misto de uma amostra policristalina de MgB_2 estequiométrico, obtivemos uma evidência direta da Distribuição de Campo Magnético Interno (DCMI) na rede de vórtices deste material.

A distribuição de campo, $n(H)$, o desvio padrão, $\sigma(T)$, e a temperatura de desancoramento de vórtices $T_p(\nu)$ em 4.1 GHz e 9.5 GHz foram inferidas da distorção e alargamento das linhas de CESR no estado misto da nossa amostra estequiométrica.

Vamos então dar início a exposição dos nossos resultados nas duas diferentes amostras ($x \cong 0$ e 0.15) de $Mg_{1-x}B_2$ (Figura 2.16) [39]. Vale notar que também foram obtidas (não mostradas) curvas de $M_{dc}(T)$ no regime ZFC para estas amostras com um campo magnético aplicado de 1450 Oe. Elas revelaram um resultado muito semelhante ao encontrado anteriormente para a amostra estequiométrica (Figura 2.14).

Medidas de calor específico $C_e(T)$, para $T < 45$ K, são mostradas nas Figuras 2.17.(a) e 2.17.(b). Elas apresentaram basicamente o mesmo comportamento para as duas amostras com deficiência de Mg estudadas aqui, mostrando a presença de um pico em $T \sim 39$ K confirmando a transição supercondutora nesta temperatura.

No estado normal, $C_e(H) \cong \gamma_n T$ é independente de H ; no estado misto $C_e(H)$ inclui um termo proporcional a T , $\gamma(H)T$, e termos dependentes de H ; e no estado supercondutor, $C_e(0) = C_{es}$.

A função $C_n = \gamma_n \cdot T + \beta_3 \cdot T^3 + \beta_5 \cdot T^5$ simulando uma medida a alto campo magnético (a qual não se observa transição) também está mostrada nas Figuras 2.17.(a) e (b).

Estas medidas de Calor Específico nos fornecem, a temperatura de Debye (Θ), o coeficiente da contribuição dos elétrons no estado normal, γ_n e, também a descontinuidade no Calor Específico a campo zero em T_C [48].

Foi então possível obter o valor da descontinuidade do Calor Específico a campo zero, $\Delta C(T_C)$, introduzindo a função do tipo $C_n = \gamma_n \cdot T + \beta_3 \cdot T^3 + \beta_5 \cdot T^5$ com os valores de $\gamma_n = 2.6$ mJ/mol.K², $\beta_3 = 5.1 \times 10^{-3}$ mJ/mol.K⁴ e $\beta_5 = 2.9 \times 10^{-6}$ mJ/mol.K⁶, simulando ajustes de curvas medidas com alto campo magnético. Os valores de $\Delta C(T_C) = 119$ mJ/mol.K e $\Delta C(T_C) = 127$ mJ/mol.K para as amostras II e VII, respectivamente, estão bem próximos do encontrado na Ref. [48], $\Delta C(T_C) = 133$

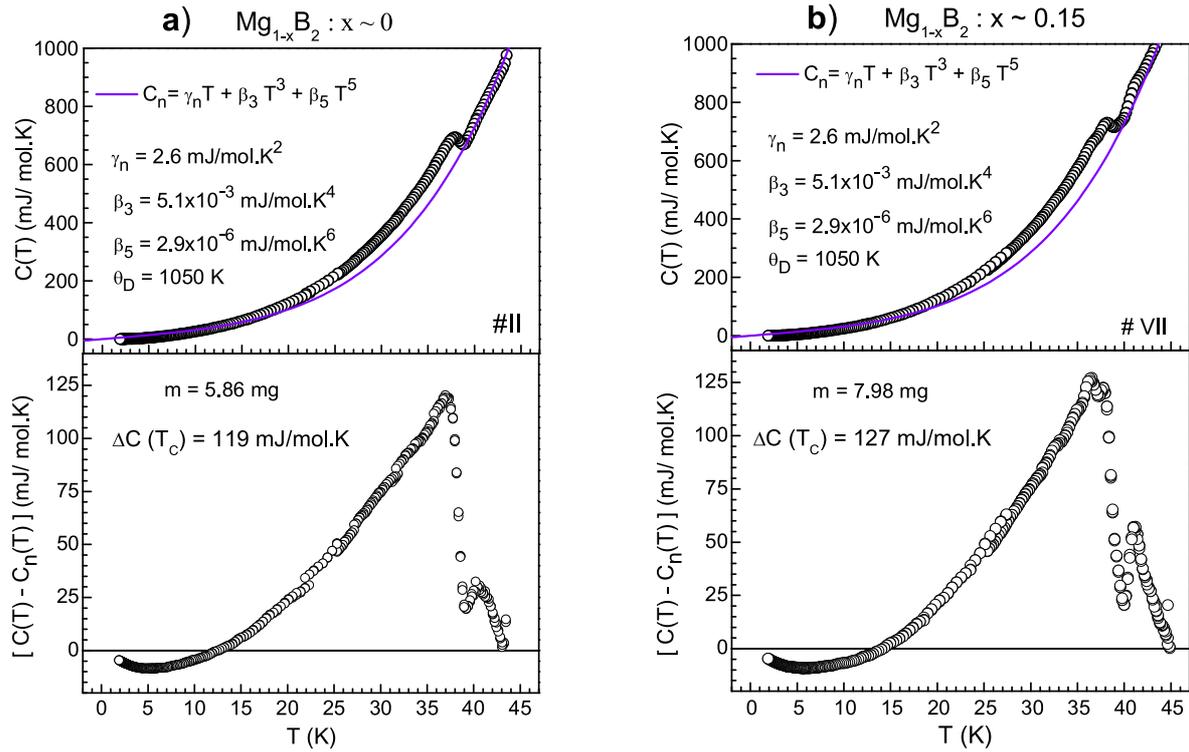


Figura 2.17: Curvas de $C_e(T)$ para as amostras $Mg_{1-x}B_2$ # II (a) e #VII (b) para $T < 45$ K, com a análise de descontinuidade do $C_e(T)$ a campo zero, $\Delta C(T_c)$, respectivamente.

mJ/mol.K. A temperatura de Debye (Θ) calculada seguindo a convenção usual de usar o valor de β_3 por átomo-grama, $\Theta^3 = (\frac{12}{5})\pi^4 R(\frac{3}{\beta_3})$, foi obtida por este método e o valor encontrado foi 1050 ± 50 K.

Podemos concluir que a presença de baixa concentração de vacâncias de Mg não é suficiente para afetar o volume supercondutor representado por $\Delta C(T_c)$ pelo menos através de medidas termodinâmicas como, no caso, calor específico. Medidas de $\chi(T)$ também não mostraram diferenças marcantes entre as amostras. Todavia, uma pequena quantidade de defeitos pode ser muito significativa quando utiliza-se técnicas espectroscópicas como CESR, como veremos.

A Figura 2.18.(a) apresenta espectros de CESR para a amostra $Mg_{1-x}B_2$ ($x \simeq 0.15$) nos estados normal e supercondutor.

O mesmo comportamento observado para a amostra estequiométrica, considerada na primeira parte deste capítulo, foi também observado para estas amostras:

1. uma forma de linha Lorentziana com $\Delta H_{pp} \sim 130$ Oe em $T = 298$ K caracterizada pela presença dos elétrons de condução observada neste composto;
2. evidente deslocamento da posição da linha para altos campos no estado supercondutor devido a blindagem do campo magnético pelas supercorrentes, como já discutido anteriormente.

No entanto, no regime de altas temperaturas, os espectros apresentam duas ressonâncias muito

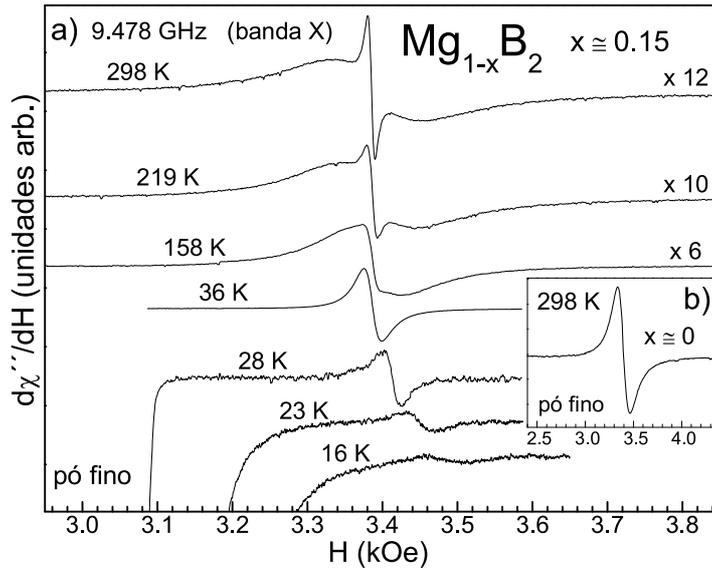


Figura 2.18: a) Espectros de CESTR em banda X para $Mg_{1-x}B_2$ ($x \simeq 0.15$) acima e abaixo de T_C (3390 Oe) $\simeq 36 \text{ K}$; b) Espectro de CESTR em T ambiente para a amostra com $x \simeq 0$.

bem definidas. A linha mais larga ($\Delta H_{pp} \simeq 130 \text{ Oe}$) é a ressonância do CESTR do MgB_2 já reportada anteriormente por vários grupos [38, 47, 49]. Entretanto, é evidente a presença de uma segunda ressonância ($\Delta H_{pp}(298 \text{ K}) \approx 10 \text{ Oe}$ e $\Delta H_{pp}(158 \text{ K}) \approx 22 \text{ Oe}$) com forma de linha Lorentziana. Esta forma de linha é uma assinatura de uma vizinhança local isolante. Como evidente nestes espectros, a quantidade de 15% de vacâncias de Mg pode originar esta estreita ressonância sendo RPE muito sensível a esta pequena quantidade de defeitos. Se analisamos a relação entre as intensidades das duas ressonâncias para temperatura ambiente, obtemos que a intensidade da linha estreita representa apenas 1.5% da intensidade da linha mais larga. Esta porcentagem é difícil de ser detectada através de medidas macroscópicas, como $C(T)$ e $\chi(T)$.

A Figura 2.18.(b) (detalhe) apresenta o CESTR da amostra com $x \simeq 0$, para a qual podemos observar uma única linha ($\Delta H_{pp} \simeq 132 \text{ Oe}$) como já reportado [38, 47, 49]. As propriedades do estado normal e supercondutor para esta amostra, são comparáveis às das melhores amostras reportadas na literatura, apresentando $\rho(T_C) \simeq 6 \mu\Omega\text{cm}$ e largura de transição de $\approx 1 \text{ K}$ [39, 47].

O alargamento de ΔH_{pp} no estado supercondutor misto relativo ao estado normal para $Mg_{1-x}B_2$ ($x \simeq 0.15$) é apresentado na Figura 2.19. Por comparação, graficamos o resultado obtido para a amostra de MgB_2 estequiométrica já estudada anteriormente [47]. É observado, para a amostra com $x \simeq 0.15$, um aumento de $T_p = 27.5 \text{ K}$ ($\approx 2 \text{ K}$ maior). Além disso, o efetivo alargamento e/ou distorção da linha abaixo de T_p é mais pronunciado para esta amostra, se comparamos com os resultados da amostra com $x = 0$. Podemos estimar um desvio padrão $\sigma(16 \text{ K}) \simeq 12 \text{ Oe}$, o qual é aproximadamente o dobro do valor encontrado previamente para MgB_2 para a mesma temperatura [47].

Baseados em experimentos de transporte (Figura 2.16), P. A. Sharma *et al.* [39] discutiram a possibilidade de uma separação de fases eletrônicas entre fases ricas e pobres em vacâncias de Mg

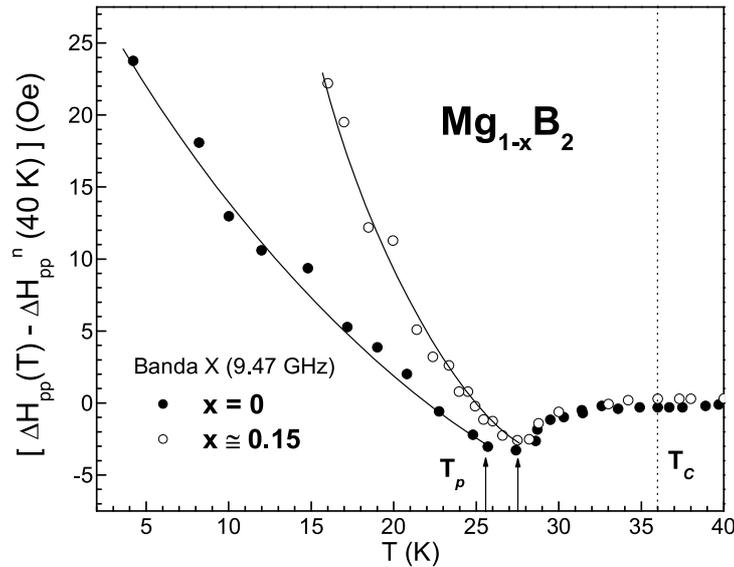


Figura 2.19: Dependência da largura de linha de CCSR relativa, $[\Delta H_{pp}(T) - \Delta H_{pp}^n(40\text{ K})]$ com a T , para MgB_2 (●) e $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($x \approx 0.15$) (○). As setas indicam as T_p e as linhas sólidas são guias para os olhos.

para $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($x \neq 0$). A fase pobre em vacâncias de Mg (próxima a estequiométrica) seria uma fase metálica supercondutora, e a fase rica em vacâncias de Mg, uma fase isolante supostamente originária da localização de portadores itinerantes (induzida por desordem) [39]. Em tal cenário, vacâncias de Mg naturalmente eliminam a interação Coulombiana atrativa entre Mg^{2+} e os orbitais p_π do B, os quais desempenham um papel crucial no caráter metálico de MgB_2 . Isto cria um grande e impuro potencial o qual leva a significativos efeitos de desordem, tal como localização de Anderson de portadores de carga nas camadas de B. Como discutido abaixo, acreditamos que nossos experimentos de CCSR oferecem mais uma evidência para esta coexistência de fases isolante/metálica.

A dependência canônica de ΔH_{pp} de um CCSR com a temperatura, é descrita por um decréscimo de ΔH_{pp} quando T decresce, seguindo uma redução do mecanismo de espalhamento elétron-fônon, como ocorre para a resistividade elétrica num metal. De fato, $\Delta H_{pp}(298\text{ K}) \approx 130\text{ Oe}$ apresenta exatamente este comportamento para $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($x \approx 0$ and 0.15) (Figura 2.18). Em contrapartida, para a estreita linha ($\Delta H_{pp}(298\text{ K}) \approx 10\text{ Oe}$), a ΔH_{pp} se torna mais larga quando T decresce. Além disso, sua intensidade integrada é aproximadamente independente de T (enquanto para uma impureza paramagnética, a intensidade da ressonância deveria aumentar com o decréscimo de T). Como uma consequência imediata deste fato, não foi possível acompanhar a linha até temperaturas próximas a T_c , devido seu forte alargamento. Estes resultados são consistentes com o comportamento isolante encontrado para $\rho(T)$ de $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($x \approx 0.15$) mostrado na Figura 2.16.

V. Likodimos e M. Pissas [49] reportaram a observação de uma muito fraca e estreita linha com similar valor- g ($g \approx 2.00$), fato que nos chamou a atenção. Eles associaram esta ressonância a uma baixa concentração de centros paramagnéticos devido aos defeitos de oxigênio provenientes do pó de B amorfo, juntamente com traços de impurezas de Fe^{3+} . No entanto, se fosse este o nosso caso,

deveríamos observar a ressonância até baixas temperaturas e ainda com uma maior intensidade ($\propto \frac{1}{T}$). De fato, P. A. Sharma *et al.* descartaram completamente a presença de B amorfo em nossas amostras, como já discutido e, sendo assim, a origem da fina ressonância deve estar vinculada à presença da fase isolante rica em vacância de Mg, provavelmente devido à localização de Anderson induzida por desordem.

Além do mais, a T_p obtida para $Mg_{1-x}B_2$ ($x \simeq 0.15$) é um pouco mais alta do que aquela encontrada para MgB_2 , e o desvio padrão estimado $\sigma(16\text{ K}) \simeq 12\text{ Oe}$ é o dobro do valor reportado para MgB_2 para a mesma T . Estes resultados sugerem a existência de maiores quantidades de defeitos nesta amostra. Defeitos são os principais responsáveis pelo aprisionamento de vórtices no estado supercondutor misto e, desta forma, estão diretamente relacionados com a DCMI. Quanto maior a quantidade de defeitos, mais forte é o aprisionamento de vórtices e conseqüentemente, maior é o σ associado a DCMI, coerente com nosso resultado.

Em resumo, os resultados de CESR apresentados proporcionam mais uma evidência para a separação de fases em amostras policristalinas de $Mg_{1-x}B_2$ ($x \neq 0$). Eles suportam a coexistência de duas distintas fases: uma do tipo *metal supercondutor* e uma outra *isolante*, induzida por desordem. Adicionalmente, para a amostra com deficiência de Mg, foi encontrada $T_p = 27.5\text{ K}$, valor aproximadamente 2 K maior do que o obtido para a amostra de MgB_2 estequiométrica. Também, $\sigma(16\text{ K}) \simeq 12\text{ Oe}$ é da ordem de duas vezes o valor encontrado para MgB_2 , indicando uma distribuição $n(H)$ mais larga.

2.6 Conclusões

Realizamos um estudo em amostras policristalinas de $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ para o composto estequiométrico, $x = 0$, e também para duas outras amostras com $x \simeq 0$ e $x \simeq 0.15$, fundamentalmente através da técnica de RPE em elétrons de condução (CESR). De forma inédita, esse estudo apresenta uma análise detalhada do estado misto deste supercondutor (tipo II), discutindo resultados obtidos para duas diferentes freqüências de microondas (bandas S e X). Ele mostra também a importância da técnica com relação, por exemplo, a determinação da presença de outras fases.

Demonstramos, que CESR pode ser usado para estudar diretamente a distribuição de campo magnético interno (DCMI) no estado misto do MgB_2 , onde a presença de vórtices é uma característica marcante.

O desvio padrão, σ , da DCMI foi inferido do aumento da largura de linha ΔH_{pp} em baixas temperaturas, obtendo $\sigma \sim 14$ Oe em $T \approx 28$ K (banda S) e $T \approx 7$ K (banda X) para MgB_2 .

O valor pouco expressivo de σ ($0.5 \div 1\%$ dos campos aplicados) está relativamente consistente com o alto valor do parâmetro de Ginzburg-Landau $\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \sim 10 \div 30$ para MgB_2 [50].

Além disso, os resultados de CESR permitiram determinar a temperatura de desancoramento (*depinning*), $T_p(\nu)$, separando os regimes de movimento viscoso dos vórtices do regime de aprisionamento dos mesmos. Em conjunto aos resultados de χ_{dc} foi possível estabelecer um diagrama de fases na região de baixos campos magnéticos para nossa amostra estequiométrica.

Em contrapartida, a $T_p = 27.5$ K obtida para a amostra $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ com $x \simeq 0.15$ foi encontrada como sendo um pouco mais elevada, se comparada à encontrada para $x = 0$ ($T_p = 25.5$ K), e o desvio padrão estimado $\sigma(16\text{K}) \simeq 12$ Oe é o dobro do valor para MgB_2 se comparado à mesma temperatura. Estes resultados sugerem a existência de maiores quantidades de defeitos e não-homogeneidades nesta amostra com $x \simeq 0.15$, sendo eles os principais responsáveis pelo aprisionamento dos vórtices no estado supercondutor misto. Com isso, a existência de um maior número destes defeitos refletem a ocorrência de um maior valor para σ , o que está diretamente relacionado com a distribuição de campo magnético interno na rede de vórtices.

Em resumo, nossos resultados de CESR proporcionam também mais uma evidência favorável à separação de fases encontrada em amostras policristalinas de $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($x \neq 0$), sugerida na Referência [39]. Eles suportam a coexistência de duas distintas fases: uma do tipo *metal supercondutor* e outra *isolante*.

Vale a pena mencionar que nosso estudo estimulou outros trabalhos investigando o estado misto deste supercondutor utilizando a técnica de RPE, como é o caso do artigo de F. Simon *et al.* [51]. Neste trabalho eles analisaram a susceptibilidade de spin oriunda da intensidade do sinal de CESR para três distintas bandas de freqüência (S (3.8 GHz), X (9.4 GHz) e Q (35 GHz)).

2.7 Perspectivas

Pode-se concluir que a pesquisa desenvolvida neste material durante esta tese, foi finalizada com grande sucesso com relação a proposta inicial de estudo.

No entanto, vale a pena comentar que a idéia de realizar experimentos de absorção direta de microondas não ressonante, utilizando o espectrômetro de RPE adaptado (técnica existente em nosso laboratório, *GPOMS: Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos*), poderia nos fornecer maior quantidade de valores de T_p e assim, completar o Diagrama de Fases na região supercondutora. Este pode certamente ser o plano de trabalho de um próximo aluno de nosso grupo de pesquisa.

Capítulo 3

CaB₆: um semicondutor de gap pequeno

Um outro importante estudo realizado nesta tese, baseou-se nas propriedades físicas de um material semicondutor. Em contraste ao composto supercondutor MgB₂, CaB₆ é considerado um semicondutor de *gap* pequeno. Apesar disso, este sistema oferece uma gama enorme de propriedades físicas no mínimo exóticas, como veremos a seguir.

3.1 Introdução: Revisão Bibliográfica

O ferromagnetismo fraco (WF) e a temperatura de *Curie* por volta de 600 K observada por D. P. Young *et al.* [52] em Ca_{0.995}La_{0.005}B₆ despertaram grande interesse da comunidade científica especializada, apesar do aparente caráter não-magnético deste semicondutor.

Nos últimos 5 anos, enormes esforços tanto no âmbito teórico [53, 54] quanto no experimental [52, 55, 56] têm sido realizados no sentido de estabelecer a origem deste WF e seu respectivo relacionamento com a natureza condutora de CaB₆ dopado.

Em uma primeira tentativa de explicação, o ferromagnetismo (FM) foi considerado como sendo uma instabilidade do gás de elétrons de baixa densidade a qual é introduzida por dopagem, análogo a cristalização de *Wigner* [57, 58], um fenômeno que tem existido por um longo tempo, muito predito no passado, porém jamais observado experimentalmente. No entanto, a concentração de elétrons em amostras dopadas com La³⁺ é aparentemente muito grande para que o FM de alta temperatura seja explicado por este cenário [59].

Uma outra possibilidade que foi sugerida, fez reviver a física do chamado "isolante excitônico" discutido vigorosamente nas décadas de 60 e 70 [60], sugerindo que os hexaboretos ferromagnéticos, fossem materiais do tipo isolantes excitônicos dopados [53, 61–64]. Um isolante excitônico dopado é de fato um material FM com baixos valores de momentos ordenados. A observação de uma alta T_C e de uma baixa densidade de portadores para Ca_{0.995}La_{0.005}B₆ (0.07 μ_B /La), permitiu sugerir este mecanismo excitônico como outra possível explicação para o WF encontrado em Ca_{1-x}R_xB₆ (R = terras raras trivalentes).

Modelos baseados em cálculos de estrutura de banda LDA (*Local Density Approximation*) têm

previsto uma natureza semi-metálica para CaB_6 com um pequeno *overlap* das bandas de valência e de condução no ponto X da Zona de Brillouin (ZB) [65–67] em suporte ao modelo isolante excitônico. Em contraste, modelos baseados também em LDA, porém incluindo uma apropriada correção na auto-energia (*self-energy operator*, Σ), sugerem a abertura de um *gap* ($\simeq 0.8$ eV) relativamente grande no ponto X, propondo que CaB_6 é intrinsecamente semicondutor [54]. Este ponto de vista originou uma grande discussão na literatura, no que diz respeito ao tratamento teórico adequado para o caso. No entanto, mesmo a natureza metálica e/ou magnética do composto CaB_6 (não dopado) ainda não está muito bem compreendida. Uma grande variedade de controversos resultados experimentais também têm sido reportados na literatura, e constata-se uma forte dependência de amostra para amostra. O mesmo tipo de WF foi também encontrado para este composto sem dopagem com La^{3+} .

Investigações experimentais do sugerido *gap* através de experimentos de ARPES (*Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*) dão forte suporte às previsões baseadas nos cálculos utilizando a correção na auto-energia. A mapeada estrutura de banda e a superfície de Fermi estão em boa concordância com o esquema obtido através destes cálculos e, de fato, o *gap* semicondutor estimado no ponto X como sendo ≈ 0.8 eV [68], ou ainda maior [69], é confirmado experimentalmente. Adicionalmente, os pequenos *pockets* de elétrons (elipsóides de revolução ao longo da direção $\overline{\Gamma X}$) encontrados nos pontos X da ZB pelos experimentos de ARPES são supostamente originários das vacâncias de Boro. A condutividade metálica previamente reportada em CaB_6 , SrB_6 e EuB_6 está também associada a eles.

Subseqüentemente, a atenção foi desviada para o efeito da presença de impurezas, de defeitos pontuais e de superfícies, de vacâncias de Ca (ou mesmo de B e B_6) e de auto-dopagem. Estes efeitos estão sendo intensivamente examinados para elucidar se eles são ou não a origem dos momentos magnéticos, os quais são visualizados como apresentando comportamento similar aos momentos localizados diluídos nos semicondutores magnéticos.

Segundo Vonlanthen e colaboradores [56], CaB_6 na fase estequiométrica não apresenta WF apesar de não estar excluído a possibilidade de $\text{Ca}_{1-\delta}\text{B}_6$ ser magnético, dependendo portanto do método de crescimento das amostras e da pureza dos elementos utilizados. Há muitas evidências de que auto-dopagem pode ocorrer nestes materiais, uma vez que este tipo de dopagem está diretamente relacionada a defeitos.

Não obstante, Moriwaka *et al.* [70] argumentaram que o WF é induzido basicamente pelo efeito das vacâncias de Ca, e também especularam que a diminuição da simetria do cristal deve assumir um papel importante na sua origem. Além disso, Monnier *et al.* [71] afirmaram que uma vacância de B_6 neutro deve ser mais efetiva na indução do WF. De acordo com Gianniò *et al.* [72], defeitos são predominantemente doadores, fornecendo elétrons parcialmente itinerantes e parcialmente localizados. Já Terashima *et al.* [73] mostraram que os dados em $\text{Ca}_{0.995}\text{La}_{0.005}\text{B}_6$ é de fato muito dependente da amostra.

Vale notar também que Kunii [74] observou uma linha de RPE (Ressonância Paramagnética Eletrônica) com alta anisotropia para $\text{Ca}_{0.995}\text{La}_{0.005}\text{B}_6$, e concluiu portanto, que os spins estão confinados em uma camada superficial de ~ 1.5 μm de espessura, levando a um momento magnético muitas ordens de grandeza maior do que o obtido para o volume da amostra (*bulk*). Aliado a este fato, Den-

linger e colaboradores [69] encontraram por espectroscopia de foto-emissão uma grande diferença entre a estrutura eletrônica da superfície e aquela esperada para o *bulk*.

Um cenário plausível que emerge destas observações é que os hexaboretos de metais alcalinos terrosos, em particular CaB_6 , são semicondutores que geralmente crescem com algum nível intrínseco de defeitos, muito provavelmente envolvendo defeitos na sub-rede do Ca e/ou B, com alguns deles podendo gerar um momento magnético.

No entanto, a exata natureza dos hipotéticos defeitos é ainda não óbvia e deve ser confirmada experimentalmente. Em particular, urge confirmar se os defeitos realmente induzem momentos magnéticos locais e possivelmente portadores de cargas livres.

Considerando ainda as propriedades magnéticas de $\text{Ca}_{0.995}\text{La}_{0.005}\text{B}_6$, nota-se a existência de muitas dúvidas com respeito a origem do momento magnético e do WF. Recentemente, FeB e Fe_2B , os quais apresentam temperaturas críticas de 598 K e 1015 K, respectivamente, foram sugeridos como sendo fases espúrias responsáveis pela alta T_C encontrada para CaB_6 [75]. Finalmente, com relação a esta polêmica, destaca-se um recente trabalho publicado nas vésperas da finalização desta tese [76]. Bennett e colaboradores investigaram se um fator intrínseco, tal como concentração eletrônica via dopagem, ou se fatores extrínsecos, como contaminação de Fe, controlam a magnitude do momento de saturação medido em CaB_6 dopado. A conclusão que chegaram neste trabalho, aponta para o fato do WF observado neste sistema ser uma propriedade extrínseca, devido a contaminação da superfície por compostos magnéticos formados por Fe (Ni). No entanto, os resultados encontrados não excluem a possibilidade de uma fase FM intrínseca em CaB_6 dopado com R^{3+} , mas sugerem que se ela existe, deve estar "mascarada" pelo FM extrínseco, na maioria das amostras estudadas.

Entretanto, o desafio central de todos os cenários propostos, falha dramaticamente no sentido de reproduzir a temperatura de *Curie* observada, a qual está próxima a temperatura de Fermi de um sistema com momento magnético diluído.

3.2 Particularidades do Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ ($R = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$)

Durante muito tempo, grande atenção foi devotada ao tema hexaboretos, particularmente com respeito a habilidade das impurezas metálicas e não-metálicas modificarem drasticamente suas propriedades eletrônicas e magnéticas.

Os compostos hexaboretos RB_6 ($R =$ terra rara ou metais alcalinos terrosos) cristalizam numa rede cúbica simples (tipo CsCl, grupo espacial 221, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, O_h^1) exibindo um vasto universo de fascinantes propriedades físicas [77].

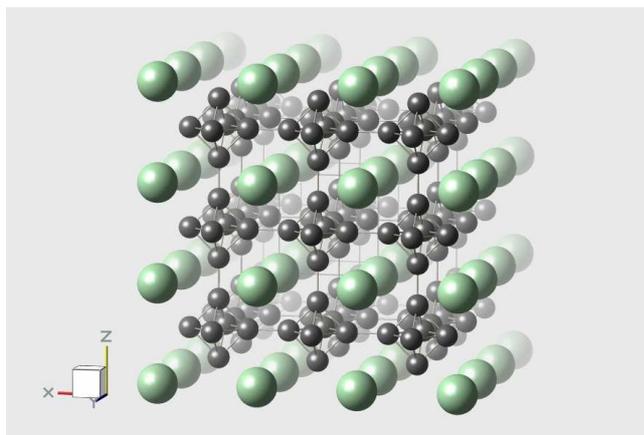


Figura 3.1: Estrutura do composto CaB_6 (SG: 221, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, O_h^1): rede cúbica com os íons de Ca^{2+} nos cantos da célula unitária e octaedros de B_6 nas posições de corpo centrado.

Metais de bandas simples como o supercondutor LaB_6 ($T_c \simeq 5.7$ K), magnetos de momento local convencional como GdB_6 , sistemas de denso comportamento *Kondo* como CeB_6 , valência intermediária (flutuação de valência) como SmB_6 ou ainda FM de baixa densidade de portadores em sistemas de momentos localizados como EuB_6 , fazem parte deste importante grupo [77]. Esta riqueza de fenômenos, combinada com a simplicidade cristalográfica, torna os hexaboretos um sistema modelo ideal para se estudar as propriedades magnéticas e eletrônicas destes materiais.

Em particular, quando pretende-se realizar um estudo utilizando a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), é necessário a existência de entidades magnéticas na amostra. Se esta condição não está satisfeita, recorre-se freqüentemente ao uso de elementos de terras-raras (R) como impurezas magnéticas diluídas no material, os quais agirão como uma sonda local.

Especificamente, para o caso do composto CaB_6 utilizado no presente estudo, se faz necessário a dopagem. Os íons de Gd^{3+} e Eu^{2+} foram os elementos de R escolhidos para tal papel, devido estarem localizados no centro da série dos lantanídeos, possuindo número máximo de elétrons $4f$ desemparelhados. A configuração eletrônica de Eu^{2+} ($4f^7, {}^8S_{7/2}$) é idêntica a de Gd^{3+} . No entanto, espera-se que o efeito da dopagem de Gd^{3+} e Eu^{2+} seja completamente diferente em CaB_6 . O motivo

baseia-se no fato de Eu^{2+} possuir a mesma valência de Ca^{2+} , enquanto Gd^{3+} doa um elétron extra ao sistema, criando um estado doador tipo-hidrogênio. Acredita-se que quando estes estados ligados de Gd doadores se sobrepõem, eles começam a formar uma rede percolativa.

De um outro lado, a substituição de Ca^{2+} por impurezas de Eu^{2+} não produz um estado ligado doador, mas a invariância translacional quebrada da rede deve introduzir um estado localizado, separado da banda de valência/condução. Supõe-se então, que a dopagem de Eu^{2+} forme uma banda de impurezas. Porém, o estado percolativo neste caso deve ser alcançado somente em um regime de maior concentração comparado ao caso de Gd^{3+} .

O composto isoeletrônico magnético análogo a CaB_6 é o EuB_6 .

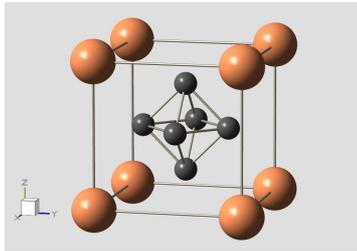


Figura 3.2: Estrutura cristalina do EuB_6 (SG 221, $Pm\bar{3}m$, O_h^1). Os átomos alaranjados nos cantos da célula unitária são os cátions Eu^{2+} e os B formam os octaedros no centro.

Em contraste ao caso do semicondutor CaB_6 , EuB_6 é um material semi-metálico bem estabelecido [78–81], que também cristaliza numa rede cúbica simples, com os octaedros de B_6 nos cantos da célula unitária e os íons de Eu^{2+} na posição de corpo centrado (Figura 3.2).

Em alta temperatura, EuB_6 é um semi-metal com baixa densidade de portadores ($n_{eff} \simeq -4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) intrinsecamente *descompensado* (maior densidade de elétrons ($\sim 1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) do que de buracos ($\sim 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)), de acordo com medidas de Has van Alphen [65, 66, 82, 83].

Com o decréscimo da temperatura, EuB_6 passa de semi-metal para metal em $T_{c1} \approx 15.3 \text{ K}$, e de PM para FM em $T_{c2} \approx 12.6 \text{ K}$, com T_{c1} e T_{c2} fortemente sensíveis ao campo magnético aplicado [78, 80, 84]. Esta transição magnética é acompanhada por uma dramática redução na resistividade, e é descrita em um cenário que envolve uma formação espontânea de pólarons magnéticos [85], ou seja, os spins dos portadores polarizam os spins da vizinhança dos íons de Eu^{2+} . Os pólarons magnéticos presumivelmente formados espontaneamente na fase PM, crescem em tamanho e/ou em número quando diminui-se a temperatura, e também quando aumenta-se o campo magnético aplicado, dando origem a uma separação de fases eletrônica e magnética acima de T_{c2} [78, 80, 84]. Em T_{c1} , os pólarons magnéticos formam uma rede percolativa com uma concomitante transição de semi-metal para metal. FM homogêneo só é estabelecido abaixo de T_{c2} [85, 86].

A massa efetiva dos portadores de cargas diminui [78, 87] e sua concentração aumenta através da transição, quando diminui-se a temperatura [81].

Os mecanismos microscópicos responsáveis pelas propriedades acima não são, porém, muito claros. Em particular, a interação de troca entre os Eu^{2+} e os elétrons de condução é crucial para as pro-

priedades magnéticas e de transporte em baixas temperaturas [88, 89]. Dos cálculos de estrutura de bandas, sabe-se que os spins dos Eu^{2+} se acoplam FM, predominantemente com os estados localizados nos *pockets* de elétrons (elipsóides de revolução) nos pontos X da ZB (Figura 3.3) [66].

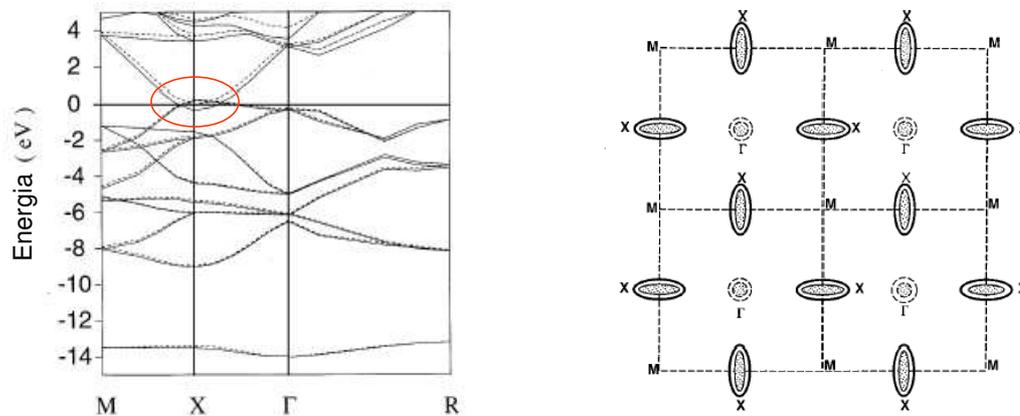


Figura 3.3: a) Estrutura de banda eletrônica para EuB_6 para os componentes majoritários (elétrons: linha sólida) e minoritários (buracos: linha tracejada). b) Modelo da superfície de Fermi para EuB_6 . As elipses maiores representam os elétrons e as menores, os buracos. Os círculos sobre os pontos Γ não estão no mesmo plano das elipses. Fonte: a) Massidda *et al.* *Z. Phys. B* **102**, 83 (1997), b) Goodrich *et al.* *Phys. Rev. B* **58**, 14896 (1998).

Portanto, técnicas espectroscópicas magnéticas no sítio de R como RPE podem ser extremamente úteis, proporcionando uma visualização criteriosa do problema.

Alguns poucos trabalhos de RPE publicados em amostras poli [90] e monocristalinas [91] de EuB_6 resultaram em uma descrição apenas parcial das características observadas nos espectros, e no entanto, nenhum deles concentraram-se em investigar detalhes das interações magnéticas microscópicas, ou a influência dos pólarons magnéticos, no espalhamento de spin eletrônico - SFS (*spin-flip scattering*) - no regime PM.

O objetivo do estudo no composto EuB_6 é explorar ainda mais experimentos de RPE usando vários campos magnéticos (frequências de microondas) como função da temperatura. A intenção é poder estabelecer o papel da interação de troca entre os spins dos Eu^{2+} e os estados de condução, concomitante com pólarons magnéticos e SFS em EuB_6 .

Pólarons magnéticos são também invocados por outros compostos apresentando grande magnetorresistência (MR) negativa, como por exemplo EuO , manganitas e pirocloros de manganês [92]. O composto EuO é um semicondutor, requerindo assim alguma dopagem, enquanto para as manganitas, o estado fundamental do Mn tem contribuição orbital (não é um íon S), acoplando-se fortemente com os fônons (efeito *Jahn-Teller* e pólarons de rede). Logo, em manganitas magnéticas, os pólarons de rede desempenham um papel fundamental. Por outro lado, o composto EuB_6 é diferente destes sistemas porque ele é um semi-metal, isto é, possui uma baixa densidade de portadores, porém suficientemente grande para a formação de pólarons magnéticos sem acoplamento com fônons, uma vez que os íons de Eu^{2+} são um estado S ($L = 0$).

Portanto, neste estudo foram investigadas várias amostras monocristalinas de $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ dopadas com impurezas magnéticas de La, Gd e Eu, utilizando fundamentalmente a técnica de RPE para várias frequências (banda S (4.1 GHz), banda X (9.5 GHz) e banda Q (34.1 GHz)), Magnetização dc , $C_p(T, H)$ e Resistividade Elétrica $\rho(T, H, \theta)$ (Apêndices A, F, G e H). Para o caso de $R = \text{Eu}$, com concentração $x = 1.00$ em $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$, obtemos o composto EuB_6 com as propriedades físicas comentadas acima.

A proposta era analisar, confrontar e interpretar o papel da dopagem dos íons de La^{3+} , Gd^{3+} e Eu^{2+} em substituição aos íons de Ca^{2+} na matriz CaB_6 . Através do comportamento da largura de linha ΔH e dos valores- g dos espectros de RPE, juntamente com o suporte das outras técnicas já mencionadas, a idéia era poder contribuir para o entendimento do complexo quebra-cabeças de propriedades físicas oferecido por este sistema.

3.2.1 Detalhes Experimentais

Mais de 70 amostras monocristalinas de $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ ($R = \text{La}, \text{Gd}$ e Eu) foram crescidas por colaboradores, como o Dr. P. G. Pagliuso e o Dr. Z. Fisk, como descrito na Referência [52].

Os monocristais foram preparados pelo método de fluxo de Al. O material de partida 1 Ca : 6 B com excesso de Al, na proporção 1 CaB_6 : 65 Al, foi colocado dentro de um cadinho de Al_2O_3 e levado ao forno sob atmosfera de Ar. A pureza nominal do Al e do Ca foi de 4N e do B de 5N. As amostras foram sintetizadas seguindo um tratamento térmico de $150^\circ\text{C}/\text{h}$ até atingir 1450°C onde permaneceram por 4h. Em seguida foram lentamente resfriadas numa taxa de $5^\circ\text{C}/\text{h}$ até 650°C onde permaneceram por algum tempo. Após feito isso, desligou-se o forno esfriando-as até temperatura ambiente (Figura 3.4).

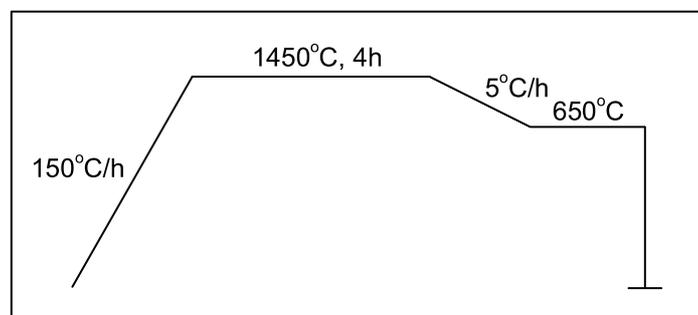


Figura 3.4: Esquema do tratamento térmico para crescimento de monocristais de CaB_6 .

O fluxo de Al foi removido em solução de NaOH. Os cristais geralmente possuem forma de uma placa retangular (Figura 3.5) ou muitas vezes cúbicas. A dopagem de R não apresenta influência no tamanho e formato dos cristais. A estrutura e a pureza de fase foram confirmadas por Difração de raios-X. Os cristais apresentam faces naturais de crescimento ao longo das direções cúbicas [001], [110] e [111], as quais foram confirmadas pelo método de *Laue*. Este fato facilita bastante a orientação dos mesmos para a realização dos experimentos.

Os experimentos de RPE foram realizados em monocristais com dimensões da ordem de $\sim 2.0 \times 1.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$, utilizando um espectrômetro BRUKER-ELEXSYS equipado com uma cavidade retangular

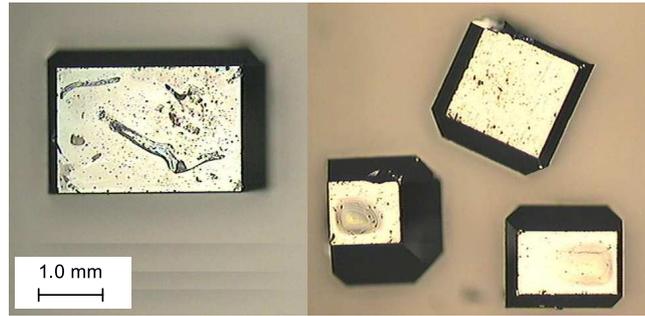


Figura 3.5: Foto de monocristais de CaB_6 dopados com R .

de modo TE_{102} para o caso de banda X (9.48 GHz), e com uma cavidade comercial do tipo *flexline* para os casos de bandas S (4.1 GHz) e Q (33.9 GHz) acopladas a um sistema de fluxo de gás hélio (Apêndice A). Para os experimentos de variação angular, um goniômetro com precisão de 1 grau foi utilizado acoplado ao sistema. A temperatura foi variada no intervalo de 4.2 K a 300 K.

As medidas de $M_{dc}(T, H)$ foram realizadas em um magnetômetro-*dc* SQUID da Quantum Design, usando a opção RSO (Apêndice F). As concentrações reais para todas as amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas através de ajustes do tipo *Curie-Weiss* dos dados de $\chi_{dc}(T)$.

As medidas de resistividade elétrica $\rho(T, H, \theta)$ foram realizadas utilizando uma plataforma PPMS-9 da Quantum Design, aplicando o método de 4 contatos. Fios de ouro (ou platina) com $\simeq 0.04$ mm de diâmetro foram soldados na amostra utilizando *silver-epoxy* (Apêndice H). O rotador horizontal (opção ACT com baixa frequência *ac* (1 Hz) e 10 mA de corrente no regime ôhmico) foi utilizado nestes experimentos. O método de relaxação foi aplicado para as medidas de $C_p(T, H)$ na mesma plataforma PPMS-9 (Apêndice G).

3.3 Resultados Experimentais e Análises

Nesta seção, damos início a apresentação dos resultados experimentais encontrados para o sistema CaB_6 dopado com terras raras $R = \text{La}$, Gd e Eu , juntamente com suas análises.

Com o intuito de facilitar a leitura, este item está organizado em diferentes subseções, cada uma delas tratando as distintas etapas do estudo realizado. Na subseção seguinte, apresentamos o efeito da dopagem dos íons de Gd^{3+} e La^{3+} em monocristais de CaB_6 . Na seqüência, tratamos o caso de Eu^{2+} nesta matriz e, finalmente, damos ênfase as propriedades físicas de EuB_6 , verificando a influência de suas propriedades sobre o sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$.

3.3.1 Resultados e Análises para CaB_6 dopados com Gd^{3+} e La^{3+}

Na primeira parte da investigação do sistema CaB_6 dopado com R , apresentamos resultados de RPE em banda X (9.48 GHz), $M_{dc}(T, H)$ e Resistividade elétrica, $\rho(T)$, em $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ com $R = \text{La}$, Gd , e $0.0001 \lesssim x \lesssim 0.01$. RPE é uma poderosa técnica experimental que pode ser usada para sondar as propriedades microscópicas destes materiais através de um "espião" local, no caso um íon de R como Gd .

As Figuras 3.6(a-c) mostram dados de RPE, $M_{dc}(T)$ e $M_{dc}(H)$ para três de nossas amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ ($x = 0.0003, 0.003, 0.01$). Dados de $\rho(T)$ para $x = 0.0003$ e 0.003 , realizados por colaboradores, são também mostrados.

Todas estas amostras apresentam uma componente WF e T_C entre 600 K e 800 K, como pode ser observado através das medidas de $M_{dc}(H, T)$ mostrada nos *insets*. Os dados são qualitativamente similares aos apresentados por Young *et al.* [52] para $\text{Ca}_{0.995}\text{La}_{0.005}\text{B}_6$. No entanto, a componente WF (momento magnético de saturação) para as amostras com $x = 0.0003$ e $x = 0.003$ é estimada como sendo $\sim 3\mu_B/\text{Gd}$ e $\sim 0.16\mu_B/\text{Gd}$, respectivamente. Estes valores são muito maiores do que a reportada na Referência [52] ($0.07\mu_B/\text{La}$). Também, constatamos não existir uma relação sistemática entre a concentração x e a componente WF. Este nosso resultado está indicando que o WF pode não estar somente associado à dopagem de R^{3+} , podendo ter outras origens ou tipos de dopagens.

Os diferentes espectros de RPE da Figura 3.6 mostram que há dois sítios distintos para o cátion Gd^{3+} :

1. Para amostras de baixa concentração ($x \lesssim 0.0003$, Figura 3.6.(a)), os espectros apresentam a típica estrutura *fin* devido ao campo cristalino (CC) cúbico em isolantes (Apêndice D). Para medidas de RPE de materiais isolantes em banda X ($\nu \simeq 9.5$ GHz), os íons de Gd^{3+} localizados em um sítio de simetria cúbica apresentam um espectro com estrutura *fin* de CC muito característica, com 7 linhas Lorentzianas com intensidades relativas bem definidas, devido suas probabilidades de transição e fator de população de Boltzmann (Figura 3.6.(a)) [3] (Apêndice D). Deixando claro para o leitor, as linhas chamadas Lorentzianas são aquelas simétricas com relação a linha de base ($A/B = 1$) e revelam uma vizinhança de caráter isolante para a impureza magnética. Ao longo do Capítulo vamos nos referir várias vezes a este tipo de forma de linha

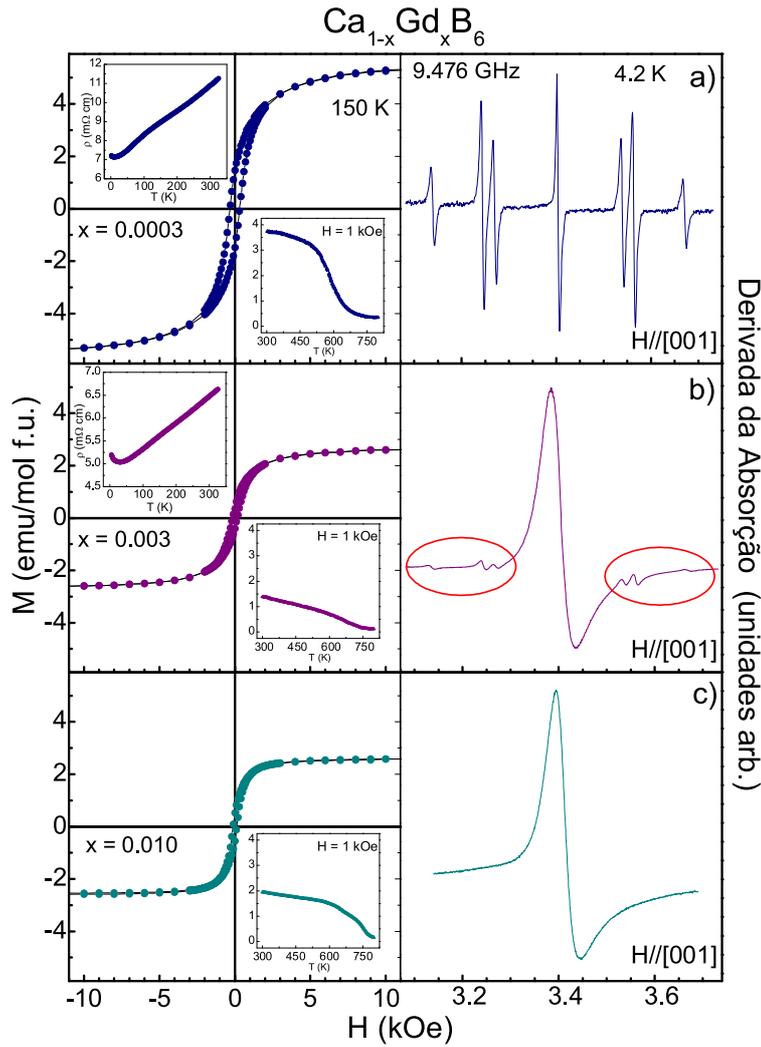


Figura 3.6: Dados de RPE, $M_{dc}(T)$ e $M_{dc}(H)$ para 3 amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$: a) $x = 0.0003$, b) $x = 0.003$ e, c) $x = 0.01$. Dados de $\rho(T)$ para $x = 0.0003$ e 0.003 são também apresentados.

para caracterizar a vizinhança da impureza magnética. Maiores detalhes com respeito as formas de linha de RPE estão apresentados no Apêndice B.

2. As amostras mais concentradas ($0.003 \lesssim x \lesssim 0.01$, Figura 3.6.(c)) mostram uma única ressonância com forma de linha Dysoniana ($A/B \simeq 2.2$), característica de um *skin depth* menor que o tamanho da amostra (Apêndice B). As linhas chamadas Dysonianas são aquelas assimétricas com relação a linha de base e caracterizam uma vizinhança de caráter metálico para a impureza magnética. Nenhum efeito de CC foi observado nesta ressonância, pelo menos para o caso de banda X. A partir de análises da forma de linha de absorção/dispersão (Dysoniana) das ressonâncias, encontramos um valor $g \simeq 1.990(5)$ e largura de linha a meia altura $\Delta H_{1/2} \equiv \sqrt{3} \Delta H_{pp} \simeq 60$ Oe, independentes da temperatura.

3. No entanto, para amostras de concentrações intermediárias ($0.0003 \lesssim x \lesssim 0.003$, Figura 3.6.(b)), o espectro de RPE mostra a coexistência de ambos os sítios de Gd^{3+} , permitindo-nos concluir que as regiões isolantes e metálicas estão coexistindo em uma larga escala, com dimensões entre o *skin depth* ($\delta \approx 0.2$ mm) e o tamanho da amostra ($\sim 2.0 \times 1.5 \times 0.5$ mm³).

Em adição, cabe ressaltar que os dados de $\rho(T)$, para $x = 0.0003$ e 0.003 na Figura 3.6, apresentaram comportamento metálico (e valores absolutos) comparáveis para ambas as amostras, contraditórios aos resultados obtidos por RPE para as mesmas, revelados pela forma da linha.

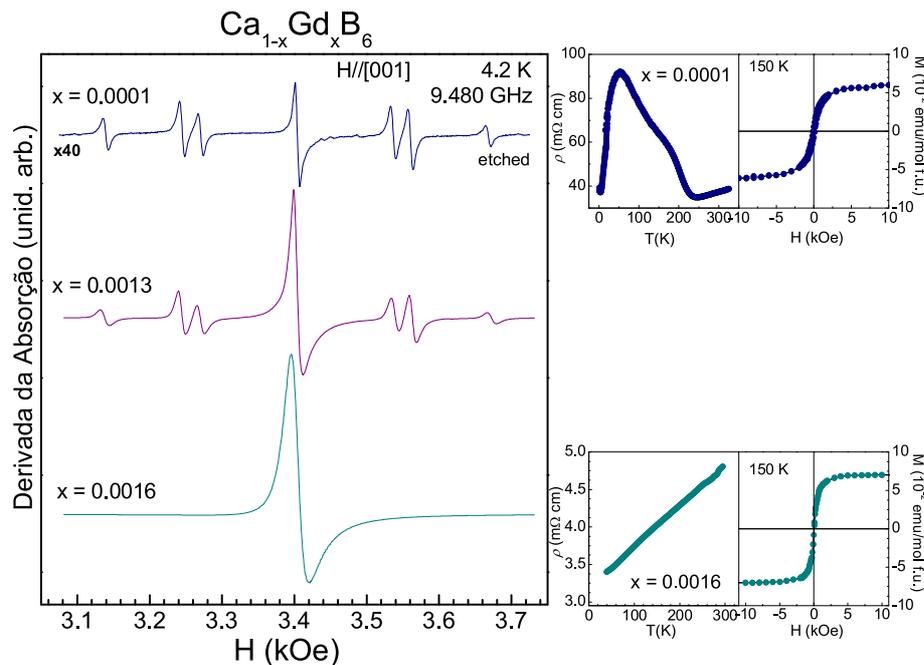


Figura 3.7: Dados de RPE, $M_{dc}(T)$ e $M_{dc}(H)$ para 3 amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$: a) $x = 0.0016$, b) $x = 0.0013$ e, c) $x = 0.0001$. Dados de $\rho(T)$ para $x = 0.0016$ e 0.0001 são também apresentados.

Na Figura 3.7, estão mostrados espectros de RPE para um outro conjunto de amostras, com concentrações da mesma ordem aos da Figura 3.6. Eles revelam características similares (como valores- g , largura de linha, e também dois sítios de Gd^{3+}) embora apresentando uma componente WF menor ($\lesssim 0.1$ emu/mol f.u.), ou seja, momentos de saturação bem menores comparados aos das amostras da Figura 3.6. No entanto, para este conjunto de amostras, os resultados de RPE e $\rho(T)$ apresentaram comportamentos consistentes, ou seja, um comportamento isolante (metálico) com uma linha Lorentziana (Dysoniana) para os espectros de RPE e $\frac{d\rho}{dT} < 0$ (isolante) (> 0 , metálico) para a curva de $\rho(T)$.

Encontramos também, que algumas das amostras não dopadas com R , mas com excesso/deficiência de Ca ($\text{Ca}_{1-\delta}\text{B}_6$), ou ainda estequiométrica (CaB_6), apresentaram uma pequena componente WF ($\lesssim 0.1$ emu/mol f.u.), consistente com a possibilidade do magnetismo ser dependente do método de crescimento dos cristais e da pureza dos elementos utilizados.

Assim, está claro de nossos resultados, que a dopagem de Gd^{3+} não contribui para o WF nesses sistemas. O WF é fortemente dependente da amostra estudada, podendo estar associado a fatores extrínsecos.

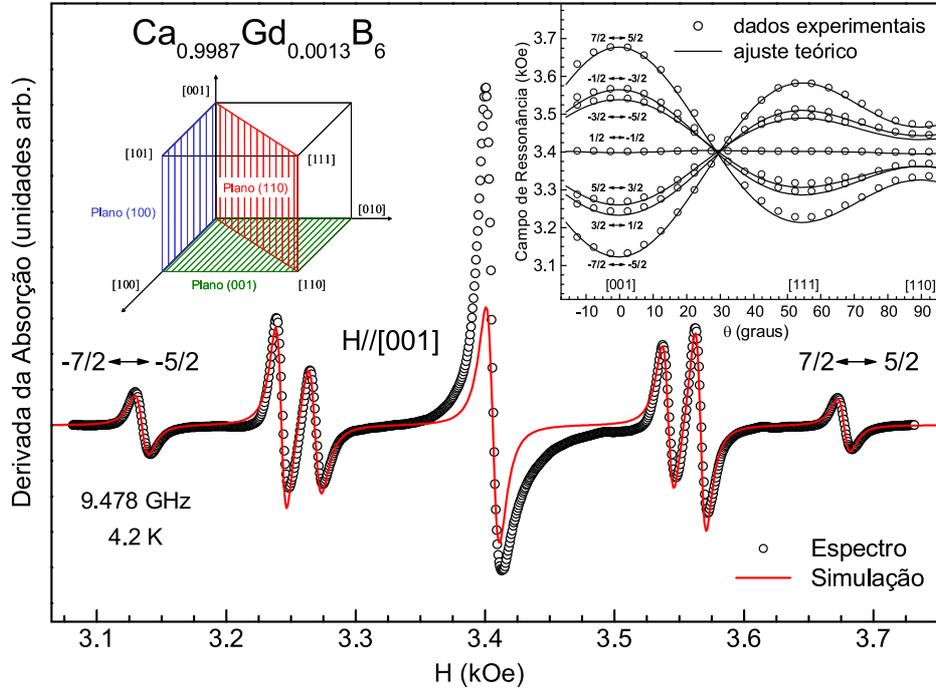


Figura 3.8: Dados de RPE para $\text{Ca}_{0.9987}\text{Gd}_{0.0013}\text{B}_6$: Espectro de RPE do Gd^{3+} para $H \parallel [001]$ experimental (o) e simulado (—). *Inset*: dependência angular do campo de ressonância H_r no plano (110) experimental (o) e calculada (—).

A Figura 3.8 apresenta o espectro de RPE do Gd^{3+} para uma amostra de $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ com $x = 0.0013$, no regime de concentração intermediária. O detalhe (*inset*) desta figura mostra a dependência angular do campo de ressonância no plano de rotação (110). Esta dependência corresponde à esperada para íons de Gd^{3+} ($4f^7$, $^8S_{7/2}$) localizados em um sítio de simetria cúbica, apresentando uma superposição das linhas da estrutura *fina* para $H \parallel 30^\circ$.

As linhas contínuas são ajustes desta variação angular partindo de uma Hamiltoniana como a da equação 3.1, assumindo um CC cúbico e fator- g isotrópico [3].

$$\mathcal{H} = g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \frac{b_4}{60} (O_4^0 + 5 O_4^4) + \frac{b_6}{1260} (O_6^0 - 21 O_6^4) \quad (3.1)$$

O primeiro termo corresponde a interação *Zeeman* e o segundo e terceiro, correspondem aos termos de CC cúbico de quarta e sexta ordem, respectivamente. Os O_i^j são os operadores de *Stevens*, ou seja, operadores dependentes de J , J_+ , J_- e J_z . Maiores detalhes com relação a equação 3.1 estão explorados no Apêndice D.

A diferença de intensidades entre as transições $-7/2 \leftrightarrow -5/2$ e $7/2 \leftrightarrow 5/2$, em baixa temperatura,

determina o sinal do parâmetro de CC de 4ª ordem, b_4 (Figura 3.8 e Apêndice D). As intensidades destas transições estão relacionadas com o fator de Boltzmann e portanto, a relação entre elas determina o estado fundamental do íon de Gd^{3+} e, conseqüentemente, o sinal do parâmetro b_4 .

Os parâmetros da Hamiltoniana de spin obtidos dos nossos ajustes estão apresentados na Tabela 3.1, e são independentes da concentração. Como pode ser notado, o valor do parâmetro de sexta ordem b_6 é muito menor que b_4 . Uma explicação para tal vem do fato de b_6 ser produzido por CC de íons com dependência de $1/R^7$, ordem maior do que a requerida para b_4 ($1/R^5$) (Apêndice D).

Tabela 3.1: Parâmetros da Hamiltoniana de Spin proveniente dos ajustes da variação angular de H_r para Gd^{3+} .

valor- g	$b_4 \equiv 60B_4$ (Oe)	$b_6 \equiv 1260B_6$ (Oe)
1.992(4)	-13.8(5)	< 1(1)

A simulação do espectro de Gd^{3+} para $H \parallel [001]$ (H perpendicular ao plano do cristal) está mostrada na Figura 3.8. Está claro deste espectro, que dois sítios de Gd^{3+} estão coexistindo neste material para a região de concentrações intermediárias, um com separação de CC (estrutura *fina* e forma de linha Lorentziana) e outro não (linha Dysoniana). Este fato fica evidenciado na Figura 3.8, onde é mostrada a previsão de uma linha Lorentziana (simétrica) de menor intensidade para a transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$ (linha central) quando simulamos o espectro considerando separação de CC com as esperadas intensidades (fator de Boltzmann) das linhas em um material isolante.

Em vários dos nossos cristais de $Ca_{0.995}La_{0.005}B_6$, (e mesmo CaB_6) observamos uma ressonância estreita ($\simeq 15$ Oe) e muito pouco intensa, com valor- g próximo de 2.00 (Figura 3.9).

Como não há nenhum íon magnético na amostra, esta ressonância pode estar associada a centros paramagnéticos presentes na superfície dos cristais, e talvez devido a incorporação do fluxo de Al utilizado no método de crescimento. Após a aplicação de ácido (Água-Régia diluída) para livrar a superfície das impurezas impregnadas, a linha de ressonância observada desapareceu por completo. Isto indica sua relação com impurezas magnéticas presentes na superfície do cristal. Por outro lado, a transição FM revelada na medida de $M(T)$ ainda persistiu ao tratamento, mostrando que a limpeza superficial não foi suficiente para excluir todas as impurezas magnéticas originadas, provavelmente, durante o processo de crescimento dos cristais.

De fato, consistentemente com nossa observação, esta questão foi recentemente discutida, e chegou-se a conclusão de que a presença de impurezas de Fe e Ni na superfície destes cristais são responsáveis por contribuir para a observação do WF nestes compostos. Todavia, ficou também discutido que é necessário excluir esta última possibilidade para que se possa investigar o real efeito da dopagem eletrônica (por exemplo via dopagem de La^{3+}) e sua relação com a componente WF [75, 76, 93].

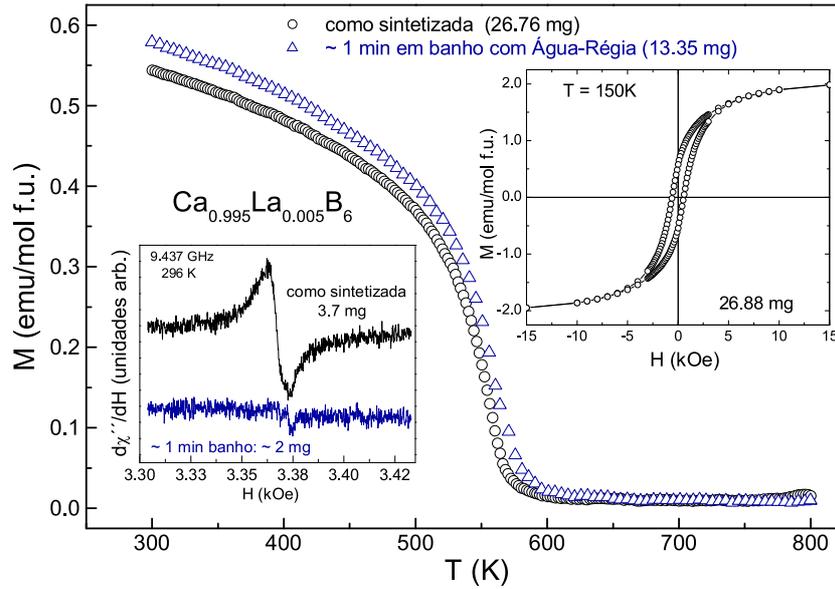


Figura 3.9: $M_{dc}(T)$ para nossa amostra monocristalina de $\text{Ca}_{0.995}\text{La}_{0.005}\text{B}_6$ como sintetizada, e também após aplicação de ácido (Água-Régia diluída) para limpeza da superfície. No *inset* inferior à esquerda, mostramos espectros de RPE para a mesma amostra, antes e após aplicação do ácido. No *inset* superior à direita, mostramos a componente WF ($M(H)$) para $T = 150$ K.

3.3.1.1 Discussão dos Resultados

A coexistência das ressonâncias de Gd^{3+} com formas de linha Lorentziana (isolante) e Dysoniana (metálica), e diferentes efeitos de campo cristalino, leva-nos a concluir que existem regiões com baixa e alta dopagem nas amostras.

Também, cristais do mesmo *batch* (com similar componente WF) foram encontrados com comportamento metálico por medidas de $\rho(T)$, e isolante por medidas de RPE (ver $x = 0.0003$ na Figura 3.6.(a)), confirmando uma dopagem fortemente não-homogênea para o regime de baixa concentração ($0.0003 \lesssim x \lesssim 0.003$).

Uma explicação para esta não-homogeneidade está provavelmente relacionada com a presença de defeitos na amostra a qual pode tanto dopá-la com portadores, quanto servir de armadilha local capturando momentos da ordem de $1 \mu_B$. A existência de vacâncias de Ca ou B_6 neutros foi sugerida como sendo umas das possíveis origens para esses efeitos [70–72]. Apesar de sua origem, elas certamente podem ser fortemente dependentes da maneira de como é crescida a amostra, sem descartar a propensão à estabilidade de impurezas magnéticas na superfície dos cristais.

Portanto, para concentrações baixas e/ou intermediárias, níveis de defeitos podem desempenhar um importante papel causando uma não-homogeneidade espacial significativa de dopantes. Também, como sugerido por Bennett e colaboradores [76], pode existir uma considerável distribuição de tensões associada à substituição de um íon de Ca por um íon de Fe ou Ni, e os degraus nas bordas dos cristais, quando existem, são os lugares preferidos como sítio de nucleação para estes grupos de íons, uma vez

que as tensões podem ser relaxadas neste local.

Pertinentemente, para amostras mais concentradas, $0.003 \lesssim x \lesssim 0.01$ (onde a dopagem efetiva é provavelmente mais homogênea espacialmente), os resultados de RPE (forma de linha Dysoniana) foram independentes da amostra e sempre consistente com os dados de $\rho(T)$ com comportamento metálico. Por outro lado, a componente WF foi ainda dependente da amostra, mesmo para aquelas onde ambos, RPE e $\rho(T)$, mostraram-se consistentes (metallicidade).

Amostras com comportamento e valores absolutos de $\rho(T)$ similares ($x = 0.0003, 0.003$ e 0.0016) revelaram componentes WF muito diferentes (acima de uma ordem de grandeza). Por outro lado, amostras com diferentes comportamentos de $\rho(T)$ ($x = 0.0001$ e $x = 0.0016$) apresentaram componentes WF similares (Figura 3.7). Estes resultados mostram que a correlação entre metalicidade e magnetismo não é nem um pouco trivial. Como sugerido pelos resultados de *thermopower* [72], os defeitos podem criar portadores aleatoriamente, ou ainda, aprisionar momentos locais.

Também, para ambos os meios metálico e isolante, nós não observamos qualquer deslocamento da linha de ressonância do Gd^{3+} em nenhum dos intervalos de concentrações, pelo menos para o campo de banda X. Dentro da resolução de 10% da largura de linha, um campo interno $H_i \sim 1\text{-}5$ Oe nos sítios de Gd^{3+} poderia ser detectado, revelando um pequeno deslocamento da linha. Como estes íons estão distribuídos homogênea na amostra, especulamos que os momentos magnéticos devem estar afastados destes Gd^{3+} e/ou talvez, isolados em pequenas regiões (*clusters*), onde somente um número desprezível de Gd^{3+} pode estar sendo afetado por eles.

Em contraste a este fato, os resultados de RPE para Gd^{3+} são fortemente sensíveis ao aumento de portadores em seu meio, mostrando mudanças na forma de linha (passando de Lorentziana para Dysoniana) e um intrigante colapso da estrutura *fina* de CC. Nos meios metálicos, a ressonância do Gd^{3+} mostra, dentro do erro experimental, um desprezível deslocamento de valor- g ($\delta g < 0.005$, *Knight-shift*) e um irrisório alargamento térmico da largura de linha $\Delta H/\Delta T < 0.05$ Oe/K (*Korringa rate*). Estes resultados sugerem que a interação de troca entre momentos magnéticos localizados dos íons de R e elétrons de condução deve ser desprezível nestas regiões [94, 95] ou ainda, que a densidade de portadores de carga no nível de Fermi é muito baixa, uma vez que $\Delta H \propto \langle J^2 \rangle \cdot \eta_F^2$.

Portanto, a ausência de efeitos de CC nos espectros de Gd^{3+} nas regiões metálicas não pode ser atribuída a mecanismos de *exchange narrowing* da estrutura *fina* [96–98]. Também, a ressonância de Gd^{3+} nestes casos, mostra uma estreita linha ($\Delta H_{1/2} \sim 20 - 60$ Oe) com desprezível alargamento e deslocamento com a temperatura, indicando que a ausência de estrutura *fina* não está associada a interações spin-spin em *clusters* de Gd^{3+} . Nesta situação espera-se um alargamento não-homogêneo da linha para baixas temperaturas.

Então, a ausência dos efeitos de CC no espectro de RPE de Gd^{3+} é um resultado não esperado e, até onde sabemos, foi previamente reportado somente em um sistema, YBiPt, outro semicondutor de *gap* pequeno [99].

Estes resultados podem sugerir uma tendência relacionando o parâmetro b_4 de CC cúbico do Gd^{3+} , e a densidade de estados no nível de Fermi, desde que b_4 , é usualmente negativo em isolante, positivo em metais, e deve tornar-se muito pequeno, ou eventualmente zero, para sistemas com baixo número

de portadores e materiais semicondutores de *gap* pequeno [100, 101].

Tabela 3.2: Parâmetros de Campo Cristalino b_4 para vários compostos isolantes, semicondutores e metálicos.

Composto	Estrutura	Gd^{3+} (<i>altas</i> - T / <i>baixas</i> - T)	Eu^{2+}	Δ (eV)
CaF_2	bcc	(-49.7/-52.2)	-63.1	isolante
CdF_2	bcc	(-50.9/-54.2)	-60.5	isolante
SrF_2	bcc	(-44.6/-45.4)	-51.1	isolante
BaF_2	bcc	(-38.6/-40.5)	-41.1	isolante
SrTiO_3	perovskita	-6.1		isolante
KTaO_3	perovskita	-7.5		isolante
MgO	NaCl (oct.)	(-36.1/-37.6)		isolante
CaO	NaCl (oct.)	(-12.3/-13.1)	-27.6	isolante
CdTe	NaCl (oct.)	-25.8		semicondutor
PbTe	NaCl (oct.)	(-35.3/-39.6)		semicondutor
CaB_6	bcc	-13.8	-38.5	0.8
SmB_6	bcc	-8.4	-47.4	0.003
YBiPt	bcc	< 1		0.01-0.1
ScP	bcc	< 6	-41.1	metal
ScAs	bcc	+13.2		metal
YAs	NaCl (oct.)	+8.8		metal
YSb	NaCl (oct.)	+27		metal
YBi	NaCl (oct.)	+47		metal
Au	fcc	+30.5		metal
Pt	fcc	+86		metal
Pd	fcc	+29		metal
LaAl_2	cúbico	< 10	+112	metal

O comportamento mencionado acima, também verificado na Tabela 3.2, a qual apresenta valores deste parâmetro para diferentes compostos, fica então verificado.

De acordo com nossos resultados para Gd^{3+} em CaB_6 (e também para YBiPt : Gd), não é difícil pensar que deve haver, em algum momento, um *crossover* de valores negativos a positivos do parâmetro b_4 e, supostamente, $b_4 \simeq 0$ ocorre para materiais com baixa densidade de portadores (semicondutores de *gap* pequeno e semi-metais).

Ainda podemos especular analisando estes resultados que, aumentando a densidade eletrônica dos compostos, por meio de dopagem (aumentando sua metalicidade), devemos esperar um maior valor (módulo) do parâmetro b_4 , uma vez que ele passa de negativo a positivo quando o meio passa de isolante a metal. No entanto, a confirmação da possibilidade de cruzar a linha com $b_4 = 0$ em um único sistema é ainda um desafio. Esta possibilidade nos impulsionou a dar continuidade na investigação dos efeitos de CC cúbico utilizando este sistema. Este é o assunto abordado na próxima seção.

3.3.2 Resultados e Análises dos efeitos de CC cúbico em $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$

Seguindo a idéia comentada acima, cujo principal enfoque consiste no *tunning* do sinal do parâmetro b_4 em um único sistema, partimos para a análise de amostras monocristalinas de CaB_6 dopadas com diferentes níveis de concentração de impurezas de Gd^{3+} . Utilizamos nossa maior frequência de microondas (banda-Q) emitindo em $\nu \simeq 34$ GHz (correspondente a um campo de ressonância de $H_r \simeq 12$ kOe para $g \simeq 2.00$). De fato, os pequenos efeitos de CC podem ser mais evidentes em experimentos a mais altos campos e baixas temperaturas.

Decidimos dar início utilizando a amostra que apresentou coexistência de fases ($x = 0.0013$ na Figura 3.8), focando nossa atenção para a ressonância com forma de linha metálica (ressonância central correspondente à transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$). O fato de existir coexistência de fases em um mesmo volume nos faz pensar que a densidade eletrônica nesta amostra não deve ser muito alta. Por outro lado, devido a ressonância central (metálica) já apresentar o colapso da estrutura fina, esperamos encontrar um parâmetro b_4 com valor muito próximo de zero, o que confirmaria nossa idéia.

Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 3.10.(a).

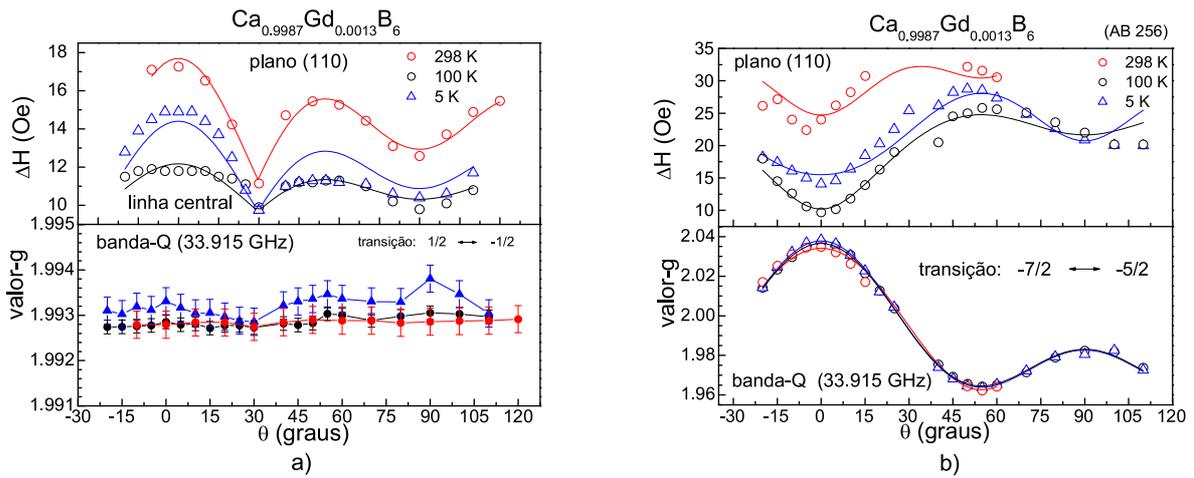


Figura 3.10: Variação angular de ΔH e valor- g em banda Q para $\text{Ca}_{0.9987}\text{Gd}_{0.0013}\text{B}_6$ no plano (110) para 3 diferentes T . A Figura (a) corresponde a anisotropia da ressonância central (transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$) e (b) a anisotropia da ressonância da extremidade da estrutura fina (transição $-7/2 \leftrightarrow -5/2$) do espectro da Figura 3.8.

Analisando a anisotropia da largura de linha, ΔH , da ressonância central do espectro da Figura 3.8, medido em banda-Q (33.9 GHz), e com H rodado no plano (110), podemos verificar um comportamento devido a CC cúbico. Para este caso, espera-se uma ΔH mínima quando $H \parallel 30^\circ$, posição onde ocorre a superposição de todas as linhas de estrutura *fina* quando o campo magnético é rodado neste plano. Isto de fato é observado.

O comportamento de ΔH , como uma função do ângulo θ entre H e os eixos cristalinos no plano

de rotação (110), é determinada pela equação, [3]

$$\Delta H = a + b \sqrt{\left(1 - 5 \operatorname{sen}^2(\theta) + \frac{15}{4} \operatorname{sen}^4(\theta)\right)^2} \quad (3.2)$$

onde a e b são constantes que dependem de T .

Fazendo um ajuste da dependência de ΔH em função de θ , utilizando a equação 3.2, obtivemos $a = 11.3$ Oe e $b = 6.35$ Oe, para os dados de temperatura ambiente.

A partir do parâmetro b , é possível estimar um valor de $|b_4| \simeq 0.3$ Oe. Como prevíamos, pode ser confirmado um valor de b_4 muito próximo de zero para a fase metálica (linha Dysoniana).

Todavia, esperávamos obter, a baixas temperaturas e maiores campos magnéticos (banda Q), o sinal de b_4 , o que não foi possível em nosso experimento. O sinal deste parâmetro é usualmente revelado, nestes casos, pela anisotropia característica do valor- g (ou de H_r), mas não há como extrair esta informação dentro do erro experimental associado à medida. Em outras palavras, o sinal de b_4 pode ser obtido experimentalmente observando para qual direção a linha se desloca, movimento dominado pela maior intensidade da transição de uma das extremidades do espectro (transição $-7/2 \leftrightarrow -5/2$ ou $7/2 \leftrightarrow 5/2$). Isto nos confirmaria a possibilidade de, através do aumento da densidade eletrônica, variar o parâmetro b_4 de negativo a positivo em um único sistema.

Uma possibilidade seria abaixar ainda mais a temperatura, favorecendo a diferença de população dos níveis de energia e assim poder distinguir qual transição seria mais intensa através da tendência do deslocamento da linha. Além disso, realizar experimentos submetidos a um maior campo magnético. Entretanto, isso não é possível em nosso Laboratório.

Nesta etapa, fica como perspectiva futura experimentos de RPE em banda W (~ 90 GHz) os quais podem, em um momento oportuno, ser realizados no Laboratório Nacional de Altos Campos Magnéticos (NHMFL) em Tallahassee, na Flórida.

Por outro lado, mudando um pouco o enfoque da investigação, decidimos analisar uma das linhas da estrutura *fin*a separadamente. Como exemplo, tomamos a transição $-7/2 \leftrightarrow -5/2$ (linha da extremidade esquerda quando o espectro é obtido com $H \parallel [001]$) (ver Fig. 3.8).

Através deste estudo, é possível observar a existência de distribuições de tensões (neste caso trigonais devido ao valor máximo de ΔH em 55° [102]) para a fase isolante. Neste cenário, o CC dos íons de Gd^{3+} é determinado pelos primeiros vizinhos. Se um Gd^{3+} está rodeado por outros 5 Gd^{3+} e 1 Ca^{2+} , a simetria local é tetragonal. Porém, se há mais que 2 Ca^{2+} , uma componente trigonal pode ser observada através da largura de linha ΔH . Apesar de nestes casos sempre existirem as duas contribuições, uma delas sempre prevalece. Assim, quando observa-se um mínimo em ΔH para $H \parallel 55^\circ$ no plano (110), a contribuição dominante é tetragonal. Já, para um máximo em ΔH nesta direção, a contribuição dominante é trigonal.

Nossos resultados certamente comprovam a presença de distribuição de tensões no regime de baixas concentrações (fase isolante). Utilizando o formalismo adequado para o caso (equações 3.3 e 3.4), notamos uma correlação satisfatória entre teoria e experimento (anisotropia de ΔH e valor- g). De

acordo com este tratamento, temos que:

$$\Delta H(\theta, \phi) = \sqrt{A + B \cdot f_4(\theta, \phi) + C \cdot f_6(\theta, \phi)} \quad (3.3)$$

$$g(\theta, \phi) = D + E \cdot f_4(\theta, \phi) + F \cdot f_6(\theta, \phi) \quad (3.4)$$

onde A , B , C , D , E e F são parâmetros que dependem de H e T , e as funções $f_4(\theta, \phi)$ e $f_6(\theta, \phi)$ são definidas como combinações lineares dos harmônicos esféricos de 4^a e 6^a ordem com simetria cúbica,

$$f_4(\theta, \phi) \equiv 35 \cos^4(\theta) - 30 \cos^2(\theta) + 3 + 5 \sin^4(\theta) \cos(4\phi) \quad (3.5)$$

$$f_6(\theta, \phi) \equiv 231 \cos^6(\theta) - 315 \cos^4(\theta) + 105 \cos^2(\theta) - 5 - 21 (11 \cos^2(\theta) - 1) \sin^4(\theta) \cos(4\phi) \quad (3.6)$$

θ é o ângulo formado entre H e a direção [001] do cristal e ϕ define o plano de rotação ($\phi = 0$ para (100) e $\phi = 45^\circ$ para (110)).

As linhas sólidas na Figura 3.10.(b) são ajustes utilizando as equações 3.3 e 3.4. Os valores encontrados para os parâmetros estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros do ajuste devido a Distribuição de Tensões em $\text{Ca}_{0.9987}\text{Gd}_{0.0013}\text{B}_6$

Parâmetros	$T = 300$ K	$T = 100$ K	$T = 5$ K
A	1060(242)	401(15)	300(17)
B	-34(7)	-37(2)	-18(4)
C	-11(5)	0.3(1)	8(1)
D	1.996(3)	1.9936(2)	1.9936(3)
E	0.0051(3)	0.00539(4)	0.00554(5)
F	-0.0002(1)	-0.00001(1)	-0.00001(2)
ϕ	45	45	45

Este resultado indica que a substituição de Ca^{2+} por Gd^{3+} pode certamente causar distorções aleatórias na rede cristalina devido aos diferentes raios iônicos destes dois cátions além do elétron extra que Gd^{3+} entrega ao sistema.

Contudo, ainda pensando em obter a mudança do sinal do parâmetro b_4 , analisamos uma outra amostra, sem a coexistência de fases, possuindo somente a linha metálica (Dysoniana). A densidade eletrônica é supostamente maior devido a maior quantidade de Gd^{3+} (regime de alta concentração). Escolhemos então a amostra com $x = 0.0016$ (Figura 3.7). A Figura 3.11 apresenta os resultados de RPE em banda Q (33.9 GHz) obtidos para esta amostra.

Para o campo magnético rodado no plano (110) do cristal, observa-se uma anisotropia de ΔH com simetria de 180° apresentando um mínimo para $H \parallel [111]$ ($H \parallel 55^\circ$) no primeiro quadrante. Já para H rodado no plano (100), a simetria observada é de 90° .

A anisotropia de ΔH não pode ser atribuída a efeitos de CC cúbico. Como já vimos, espera-se um mínimo em ΔH quando $H \parallel 30^\circ$ no plano de rotação (110), onde ocorre a superposição das linhas de

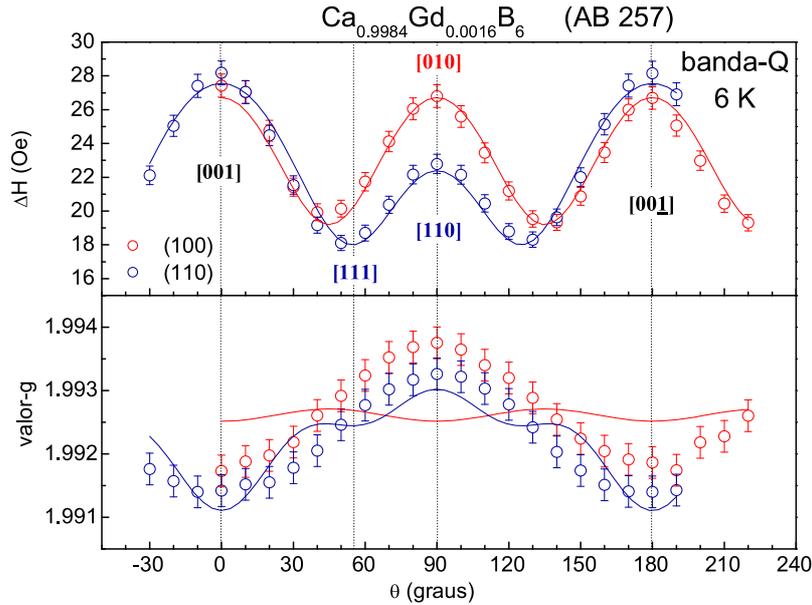


Figura 3.11: Variação angular de ΔH e valor- g em banda-Q para $\text{Ca}_{0.9984}\text{Gd}_{0.0016}\text{B}_6$ nos planos (110) e (100). As linhas sólidas são ajustes utilizando as equações 3.3 e 3.4 para ΔH e valor- g , respectivamente.

estrutura *fin*a. O mínimo observado em ΔH para este plano está agora em 55° .

Aplicando o formalismo devido a distribuição de tensões, e realizando ajustes utilizando as equações 3.3 e 3.4, obtivemos as linhas sólidas na Figura 3.11. Observa-se uma boa concordância entre os dados para ΔH e os ajustes, nos diferentes planos de rotação. No entanto, a anisotropia do valor- g está longe de ser explicada por este formalismo, considerando a discrepância encontrada entre o experimento e o ajuste (Figura 3.11).

Analisando a anisotropia do valor- g , vemos que para qualquer um dos dois planos de rotação, o comportamento é basicamente o mesmo (simetria de 180° com valor máximo quando $H \parallel 90^\circ$, paralelo ao plano do cristal).

O comportamento apresentado na Figura 3.11 é também verificado para todas nossas amostras de CaB_6 dopadas com Gd^{3+} que possuem concentrações no regime metálico ($x \gtrsim 0.002$), ou seja, quando apresentam apenas uma linha Dysoniana sem a presença de estrutura *fin*a. Também vale mencionar que este efeito é melhor observado para maiores campos magnéticos, cujas medidas foram realizadas em banda Q ($H_r \simeq 12$ kOe). Não havíamos observado nenhuma anisotropia evidente, tanto em ΔH quanto no valor- g , para as medidas realizadas em banda X ($H_r \simeq 3.4$ kOe).

Fica claro que o campo magnético exerce forte influência sobre os efeitos observados.

A tentativa de ajustar o sinal de b_4 mediante dopagem eletrônica, passando de negativo a positivo, fica neste momento adiada. A única esperança que nos resta está depositada em experimentos submetidos a maiores frequências (banda W), para a amostra com $x = 0.0013$, já que para $x \geq 0.0016$ os efeitos observados não correspondem aos de CC cúbico.

3.3.2.1 Discussão dos Resultados

Neste momento, fica evidente que estamos observando uma forte anisotropia em ΔH e valor- g de amostras com $x \gtrsim 0.2\%$, a qual não pode ser explicada por efeitos de CC cúbico.

Distribuição de tensões aleatórias formada no interior do cristal poderia ser um cenário cabível na explicação da anisotropia de ΔH , mas com certeza, a anisotropia do fator- g deve ter origem diferente. Assim, está sugerido pelos nossos resultados que a anisotropia encontrada para ΔH pode não apresentar correlação alguma com a anisotropia encontrada para o valor- g . O mínimo em ΔH observado quando $H \parallel 55^\circ$ no plano (110) indica a provável presença de simultâneas componentes tetragonais ao longo dos eixos [100], [010] e [001], superpostas umas às outras, o que gera simetria global cúbica (simetria de 180° para o plano (110) e de 90° para (100)). Este quadro é bem aceito quando existe a quebra de simetria gerada pela substituição de íons com diferentes raios iônicos. Também, quando um íon de Gd^{3+} tem como vizinhos 1 Ca^{2+} e 5 Gd^{3+} . Esta configuração está consistente com uma maior concentração de Gd^{3+} . Como o Ca^{2+} pode estar localizado ao longo de qualquer um dos eixos, a superposição das simetrias tetragonais ao longo das três direções pode certamente ocorrer, o que gera a simetria global cúbica (90° no plano (100) e 180° no plano (110)).

Agora, uma possível explicação para o comportamento do valor- g pode estar associada ao hábito de crescimento do cristal, onde deve haver distorções locais gerando valores- g anisotrópicos (por exemplo um $g \parallel$ e um $g \perp$). Em outras palavras, pelo fato do cristal crescer em camadas, não é difícil acreditar que exista uma pequena distorção estrutural ao longo da direção perpendicular ao plano do cristal, talvez nos octaedros de B. Este argumento surge do fato de estarmos observando em medidas preliminares de variação angular de g com H rodado no plano basal do cristal, ausência de uma acentuada anisotropia. Esta suposição faz sentido, uma vez que o comportamento do valor- g nos planos (110) e (100) é o mesmo, isto é, valor máximo em 90° , quando $H \parallel$ plano.

Uma outra característica importante deve-se ao fato das anisotropias em ΔH e valor- g serem sensíveis ao campo magnético aplicado, sendo mais acentuada para mais altos H , como é o caso de experimentos em banda Q. Existe também uma mudança "brusca" nas propriedades físicas observadas, quando cruzamos o regime de baixa concentração (meio isolante) para o de alta concentração (meio metálico), sugerindo um estreito vínculo com o nível de dopagem.

Ainda cabe ressaltar que o efeito da dopagem de La^{3+} , adicionado ao de Gd^{3+} , aumentando a densidade eletrônica do sistema, também contribui para o aumento da anisotropia observada na Figura 3.11. Isto foi verificado, por exemplo, em monocristais de $Ca_{0.9934}La_{0.005}Gd_{0.0016}B_6$ (não mostrado).

Por outro lado, uma das principais características observadas no estudo apresentado acima, isto é, o colapso da estrutura *fin*a de CC cúbico observada nos espectros de CaB_6 dopado com Gd^{3+} , para concentrações não muito maiores que $\simeq 2000$ ppm, é uma das mais intrigantes propriedades observadas e não explicadas até o momento. A nossa suposição é que o colapso ocorra provavelmente devido ao cancelamento do CC cristalino por um efeito de "anti-blindagem" causado pela presença de um estado ligado virtual (VBS - *Virtual Bound State*) no sítio do Gd^{3+} ($[Xe] 6s^2 4f^7 5d^1$). Sabe-se que o elétron $5d^1$ possui a característica de estar parcialmente localizado/parcialmente itinerante. Ainda mais, estamos sugerindo que devido a presença deste VBS, é possível mudar o sinal de b_4 através da

dopagem eletrônica.

Devemos notar que, devido ao CC, os níveis $5d^1$ ($L = 2$) se separam em um dubleto (2E_g) e um tripleto (${}^2T_{2g}$), como mostrado na Figura 3.12.

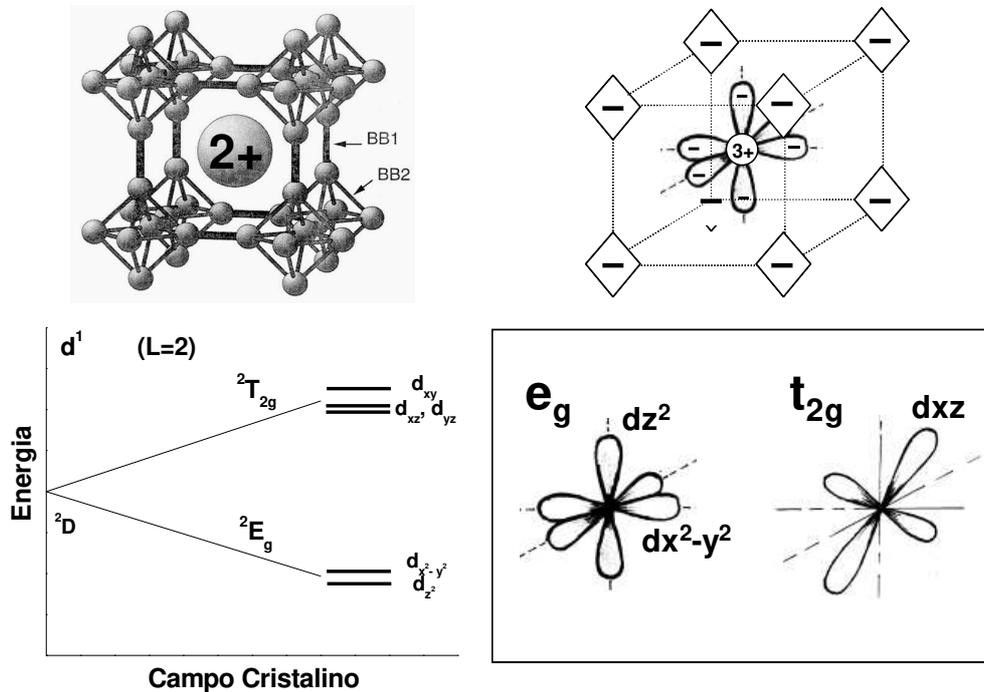


Figura 3.12: No sentido anti-horário: célula unitária de CaB_6 ; diagrama de níveis do estado $5d^1$ sujeito a separação por CC; esboço das funções de onda e_g e t_{2g} e, esquema de uma célula unitária de CaB_6 : Gd^{3+} .

Um esboço das funções de onda associadas a estes estados está apresentado também na Figura 3.12. Se considerarmos uma carga efetiva negativa para cada octaedro de B, não é difícil visualizar que a configuração mais estável, no sítio do Gd^{3+} , seja dada pela função de onda e_g (coordenação octaédrica). Entretanto, esta configuração é responsável por causar um *antishielding* do CC criado pelos átomos de B, diminuindo o $|b_4|$, chegando ao ponto de cancelá-lo. Então, sendo esta situação válida, é possível compreender o colapso da estrutura *fin*a observado experimentalmente. De fato, é esperado [27, 103], um sinal positivo para o parâmetro de CC de quarta ordem no caso de coordenação octaédrica, que é justamente o caso das funções de onda e_g . Assim, existe uma compensação entre o sinal (+) do b_4 gerado pelo VBS e o sinal (-) do b_4 gerado pelos B no sítio do Gd^{3+} .

Dessa forma, explica-se o colapso e, acredita-se na provável mudança do sinal de b_4 , aumentando a densidade de estados eletrônicos. No entanto, ainda necessita-se a comprovação experimental da mudança do sinal.

Este fato nos fez mudar nossa estratégia para desvendar o quebra-cabeças proposto por nossos resultados. A idéia que surgiu subsequentemente, foi introduzir Eu^{2+} em CaB_6 ao invés de Gd^{3+} . É de fundamental interesse obter informações empíricas adicionais relacionadas às interações microscópicas destes sistemas. Esta é certamente uma boa opção pelo fato de Eu^{2+} ser um íon $4f^7$ com $S =$

$7/2$ igual ao Gd^{3+} . Além da facilidade com que Eu^{2+} é introduzido no sistema, sendo incorporado preferencialmente em substituição a um íon de Ca^{2+} , ele não dopa o material com elétron extra ($5d^1$).

O efeito da dopagem dos íons de Eu^{2+} em CaB_6 está discutido na seção seguinte.

3.3.3 Resultados e Análises para monocristais de CaB_6 dopados com Eu^{2+}

Esta seção faz ênfase ao efeito da substituição dos íons de Ca^{2+} por Eu^{2+} em CaB_6 .

Devemos ressaltar que, em contraste ao caso de CaB_6 , o composto EuB_6 possui uma natureza semi-metálica bem estabelecida se ordenando ferromagneticamente (FM) a $T_C \approx 15$ K [79]. Apesar da mesma configuração eletrônica (estado fundamental $^8S_{7/2}$), o efeito de dopagem de Gd^{3+} e Eu^{2+} em CaB_6 é diferente: Eu^{2+} tem a mesma valência de Ca^{2+} enquanto Gd^{3+} doa um elétron ao sistema. Como Ca e Eu são ambos cátions bivalentes nos hexaboretos, substituir Ca por Eu não deve apresentar nenhum efeito na densidade de elétrons de condução. Logo, espera-se uma concentração de portadores de carga similar para CaB_6 , EuB_6 e $Ca_{1-x}Eu_xB_6$. Na verdade, o que deve ser drasticamente alterado por esta substituição é o arranjo (ordem) regular dos momentos dos elétrons $4f$.

Portanto, estudos de RPE na vizinhança local de Eu^{2+} em $Ca_{1-x}Eu_xB_6$ comparado aos de Gd^{3+} podem ser muito relevantes.

Monocristais de $Ca_{1-x}Eu_xB_6$ com $0.003 \leq x \leq 1.00$ foram crescidos por colaboradores como os profs. Dr. P. G. Pagliuso, Dr. Andrea Bianchi e Dr. Zach Fisk como previamente descrito, e foram investigados fundamentalmente pela técnica de RPE, através da observação dos efeitos de CC como função da concentração x .

Vale a pena mencionar neste ponto que todas nossas amostras de $Ca_{1-x}Eu_xB_6$ ($x \leq 0.10$) apresentaram componentes $WF \leq 0.5$ emu/mol, bem menores do que aquelas encontradas para dopagem de R^{3+} em cristais de CaB_6 . Além disso, para $x \gtrsim 0.10$, fica difícil medir a componente WF devido ao grande magnetismo dos íons de Eu^{2+} .

A exemplo do Gd^{3+} , Eu bivalente é também identificado via sua estrutura *fin*a característica originária de $S = 7/2$. No entanto, para Eu^{2+} , a estrutura *hiperfin*a proveniente dos isótopos $^{151}Eu^{2+}$ e $^{153}Eu^{2+}$ é uma característica marcante.

A Figura 3.13 apresenta um espectro de RPE de Eu^{2+} para um monocristal de $Ca_{0.997}Eu_{0.003}B_6$ em banda X ($\nu \simeq 9.48$ GHz) em temperatura ambiente, com o campo magnético aplicado na direção $H \parallel [001]$. O espectro mostra a estrutura *fin*a e *hiperfin*a correspondente aos sete grupos ($4f^7, S = 7/2$) de doze ressonâncias *hiperfin*as devido aos isótopos $^{151}Eu^{2+}$ (47.82%) e $^{153}Eu^{2+}$ (52.18%), ambos com $I = 5/2$. A forma de linha é Lorentziana indicando um meio isolante para os íons de Eu^{2+} no regime de baixa concentração.

A variação angular da estrutura *fin*a desta amostra, para o campo magnético rodado no plano (110), é mostrada no *inset* da Figura 3.13. Esta variação angular foi simulada usando a Hamiltoniana de Spin da equação 3.1. O acoplamento *hiperfino* isotrópico $AI \cdot S$ não foi considerado nestes ajustes [3].

Os parâmetros da Hamiltoniana de Spin obtidos de nossos ajustes de CC cúbico para a amostra

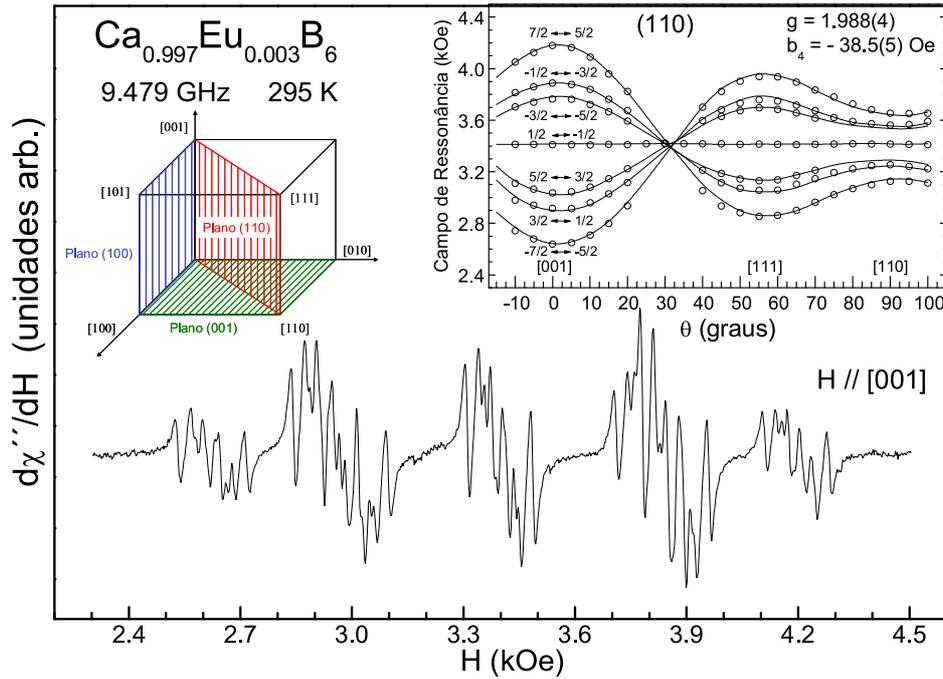


Figura 3.13: Espectro de RPE em banda X em T ambiente para $\text{Ca}_{0.997}\text{Eu}_{0.003}\text{B}_6$ para $H \parallel [001]$. *Inset*: variação angular do campo de ressonância no plano (110) em T ambiente.

de $\text{Ca}_{0.997}\text{Eu}_{0.003}\text{B}_6$ estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros da Hamiltoniana de Spin proveniente dos ajustes de CC cúbico para Eu^{2+} .

valor- g	$b_4 \equiv 60B_4$ (Oe)	$b_6 \equiv 1260B_6$ (Oe)
1.988(4)	-38.5(5)	$\leq 2(1)$

Os parâmetros hiperfinos $^{151}\text{A} = 35.2(4)$ Oe e $^{153}\text{A} = 15.8(4)$ Oe foram obtidos simulando a transição de spin $1/2 \leftrightarrow -1/2$ do espectro para $H \parallel [001]$.

Se comparamos o valor de b_4 encontrado para o caso de Eu^{2+} ($|b_4^{\text{Eu}}| \simeq 38.5$ Oe) com o encontrado para o Gd^{3+} ($|b_4^{\text{Gd}}| \simeq 13.8$ Oe), notamos uma diferença grande entre eles. A explicação vem dos diferentes raios iônicos: $r_I^{\text{Gd}^{3+}} = 0.94 \text{ \AA}$ e $r_I^{\text{Eu}^{2+}} = 1.17 \text{ \AA}$. Quanto maior o raio iônico, mais forte é o efeito de CC e, conseqüentemente, maior é o parâmetro, como mostram nossos resultados.

Apresentamos na Figura 3.14 os espectros de RPE de monocristais de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ em banda X para $0.003 \leq x \leq 1.00$ em temperatura ambiente, com $H \parallel [001]$. Os resultados para $x = 1.00$ são também mostrados, porque servem como base para comparação, apesar de estarem apresentados detalhadamente na próxima seção.

Os dados mostram que as ressonâncias individuais da estrutura fina, e o espectro como um todo, se tornam mais largas à medida que x aumenta. No entanto, a estrutura fina resolvida pode ainda ser

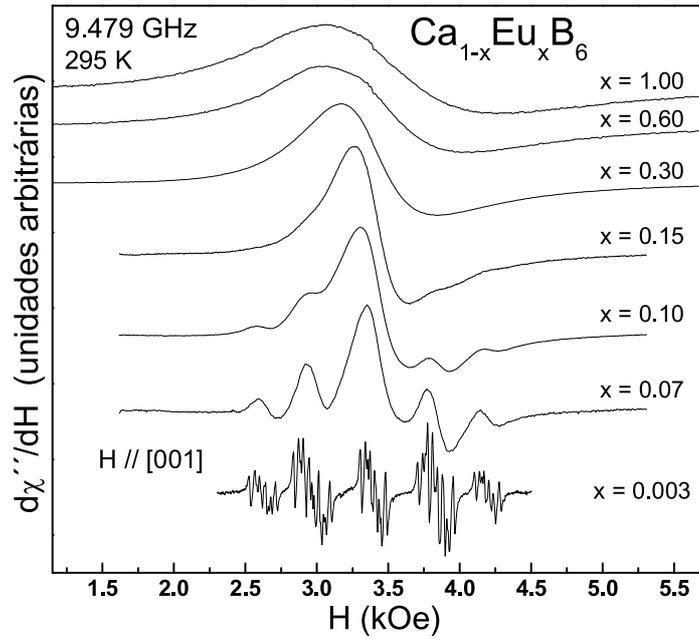


Figura 3.14: Espectros de RPE de monocristais de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ em banda X para $0.003 \leq x \leq 1.00$ em T ambiente para $H \parallel [001]$.

observada até concentrações da ordem de $x \cong 0.15$. Este fato está em contraste com o caso de Gd^{3+} em $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$, onde uma concentração da ordem de 0.2% é suficiente para ocultar a estrutura *fina*, causando o colapso da mesma numa única linha, com largura de linha muito menor do que a separação de CC total para a fase isolante.

A quebra de simetria do sítio devido a substituição de Ca por Eu deve efetivamente causar um alargamento não-homogêneo o qual impede os *splittings* hiperfinos de serem observados. Ela também poderia contribuir para "maquiar" os efeitos de CC cúbico quando x aumenta.

As Figuras 3.15.(a) e 3.15.(b) mostram as variações angulares da largura de linha ΔH obtidas em temperatura ambiente em banda X, para a amostra com $x = 0.15$ e com o campo magnético rodado nos planos (110) e (100), respectivamente. ΔH foi obtida ajustando o espectro com uma forma de linha Dysoniana, apesar da presença da estrutura *fina* . A idéia era obter um ajuste médio sobre todo o espectro.

A anisotropia de ΔH para $x = 0.15$ pode ser ajustada com as equações 3.2 e 3.7 para CC cúbico nos planos (110) (Figura 3.15.(a)) e (100) (Figura 3.15.(b)), respectivamente.

$$\Delta H = a + b \sqrt{\left(1 - \frac{5}{4} \text{sen}^2(2\theta)\right)^2} \quad (3.7)$$

onde a e b dependem de T .

Embora este método proporciona apenas uma grossa estimativa para o comportamento de ΔH , é evidente que a anisotropia obtida, corresponde à esperada para o CC devido simetria cúbica. Com exceção da discrepância próximo à $H \parallel [001]$, a teoria e o experimento apresentam uma boa concordân-

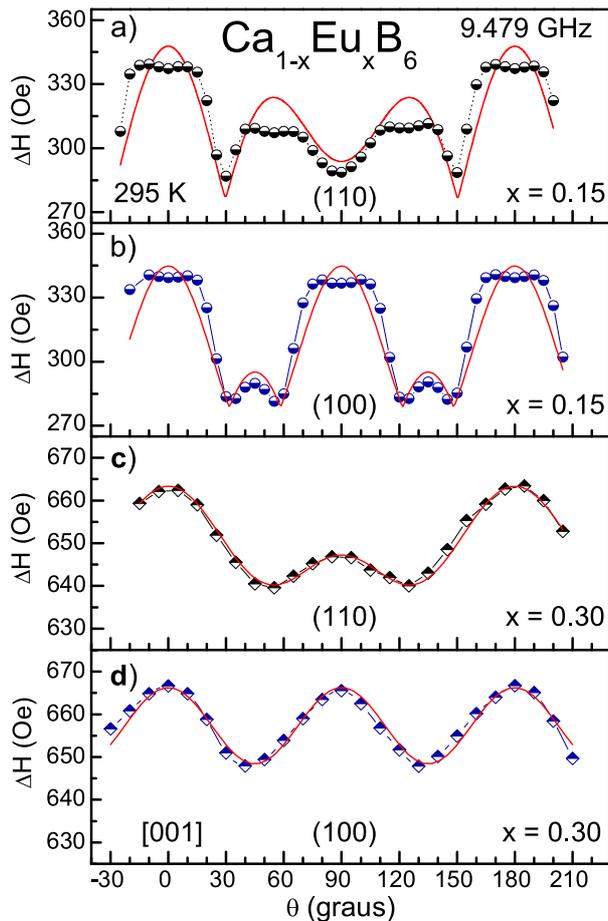


Figura 3.15: Anisotropia de ΔH de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ em banda X para $x = 0.15$ e 0.30 em T ambiente com H rodado nos planos (110) (a) e (c) e (100) (b) e (d), respectivamente.

cia [104–106]. As linhas sólidas são portanto ajustes utilizando as equações 3.2 e 3.7 cujos parâmetros são $a = 276(5)$ Oe e $b = 72(5)$ Oe.

Para cristais com $x \geq 0.30$, por outro lado, o espectro apresenta uma única linha de ressonância Dysoniana sem a presença da estrutura *fina*, definindo um regime de alta concentração (metallicidade). Entretanto, a variação angular de ΔH para estas ressonâncias, mostra um mínimo em $H \parallel [111]$ (55°) partindo da direção [001] quando rodamos o campo magnético no plano (110). Para o campo rodado no plano (100), fica evidente uma simetria de 90° . Este comportamento é análogo ao previamente observado para o caso de Gd^{3+} (Figura 3.11). Ele está mostrado nas Figuras 3.15.(c) e 3.15.(d) para $x = 0.30$. Similares resultados foram também encontrados para as amostras com $x = 0.60$ e $x = 1.00$. As linhas sólidas nas Figuras 3.15.(c) e 3.15.(d) são ajustes utilizando a equação 3.3 para os diferentes planos de rotação (plano (110) com $\phi = 45$ e plano (100) com $\phi = 0$). Os parâmetros A , B e C dependem de T e H e valem $A = 423(2)$ kOe, $B = 2.3(5)$ kOe e $C = -0.03(2)$ kOe.

Esta anisotropia de ΔH (Figuras 3.15.(c) e 3.15.(d)) poderia estar associada à presença de distribuição de tensões tetragonais surgidas no interior do cristal [107]. Cabe ressaltar que ela apresenta

as mesmas características das anisotropias observadas para amostras dopadas com Gd (regime de alta concentração, $x_{Gd} \gtrsim 0.2\%$). No entanto, é necessário uma concentração de Eu^{2+} muito maior em CaB_6 para surtir o mesmo efeito dos íons de Gd^{3+} nesta matriz. Para Eu^{2+} , a mudança de isolante para metal ocorre em $0.07 \leq x \leq 0.30$.

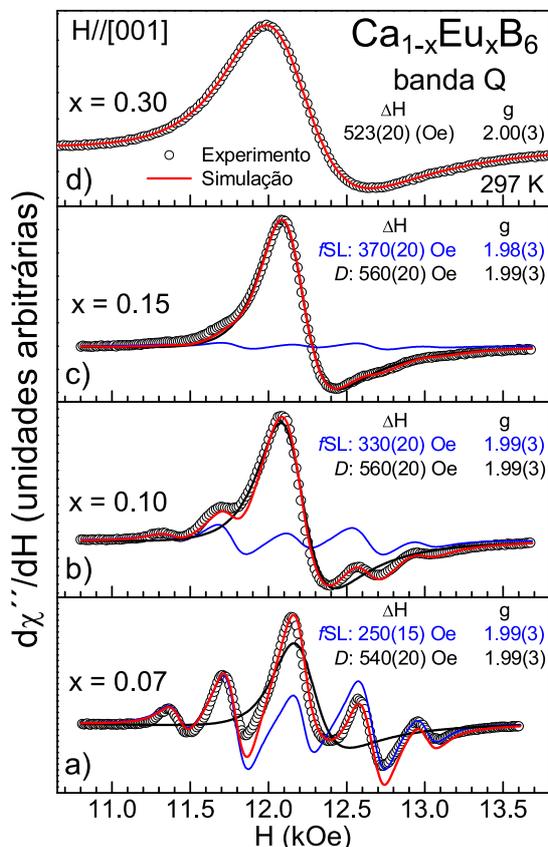


Figura 3.16: Espectros de RPE em banda Q para a) $x = 0.07$; b) $x = 0.10$; c) $x = 0.15$ e d) $x = 0.30$ em T ambiente e $H \parallel [001]$. Os símbolos abertos correspondem aos dados experimentais. As linhas sólidas azuis correspondem ao espectro de estrutura *fina* com 7 ressonâncias Lorentzianas (*fSL*) onde ΔH é a largura de linha de cada ressonância. A linha sólida preta corresponde a uma ressonância Dysoniana D . Em a), b) e c), as linhas sólidas vermelhas são simulações dos dados pela superposição de *fSL* e D . Em d) a simulação é dada por uma simples Dysoniana.

As Figuras 3.16.(a), (b) e (c) apresentam espectros obtidos em banda Q em temperatura ambiente para $x = 0.07, 0.10, 0.15$, respectivamente. Os dados experimentais foram simulados pela superposição de dois diferentes espectros: um com estrutura *fina* resolvida de ressonâncias com forma de linha Lorentziana correspondente aos íons de Eu^{2+} em meio isolante, e uma outra Dysoniana associada aos íons de Eu^{2+} em meio metálico. Para $x \geq 0.30$, no entanto, os espectros foram sempre ajustados com uma simples ressonância com forma de linha Dysoniana. Estes resultados sem dúvida confirmam a coexistência de dois diferentes meios locais para os íons de Eu^{2+} na região $0.07 \leq x \leq 0.15$.

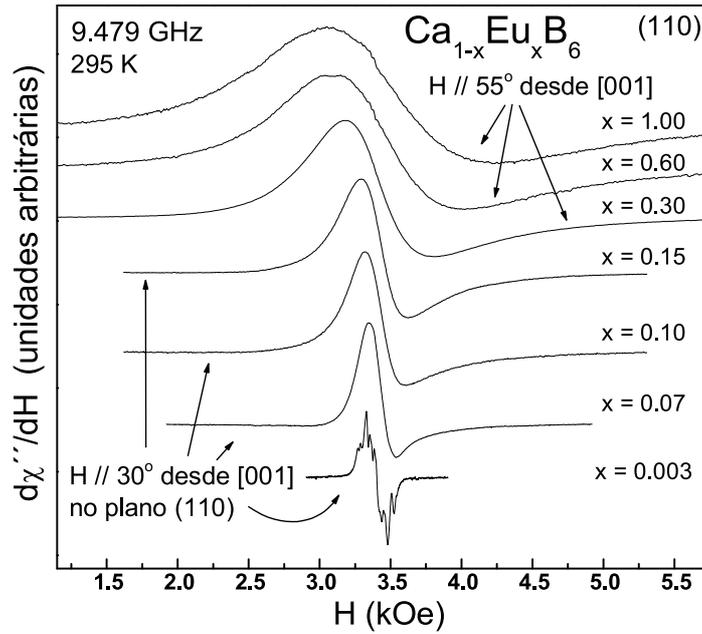


Figura 3.17: Espectros de RPE de monocristais de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ em banda X em T ambiente para $H \parallel 30^\circ$ para $0.003 \leq x \leq 0.15$ ($H \parallel 55^\circ$ para $0.3 \leq x \leq 1.00$).

A Figura 3.17 apresenta os espectros em banda X (9.4 GHz) obtidos a temperatura ambiente para o mesmo conjunto de amostras da Figura 3.14, mas agora com o campo magnético posicionado na direção onde ΔH é mínima, ou seja, $H \parallel 30^\circ$ ($H \parallel 55^\circ$) para $x \leq 0.15$ ($x \geq 0.30$) (Figura 3.15.(a) e (c)). Note que o mínimo em ΔH para $x \leq 0.15$ ocorre para $H \parallel 30^\circ$ devido aos efeitos de CC cúbico.

Os dados também revelam o aumento de ΔH com o aumento de x . Acima de $x \approx 0.07$, uma linha Dysoniana é observada. Como já mencionado, esta forma de linha sugere um meio metálico para os íons de Eu^{2+} , confirmando um aumento do caráter semi-metálico de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ quando x aproxima-se de 1.00 (EuB_6).

Mostramos nas Figuras 3.18.(a) e 3.18.(b), respectivamente, a dependência de ΔH e do valor- g com a temperatura para os espectros da Figura 3.17.

Os dados para $x \leq 0.15$ são independentes de T dentro de nosso erro experimental. Logo, efeitos de interações de troca com elétrons de condução (g -shift e *Korringa*), interações de troca direta Eu^{2+} - Eu^{2+} , e troca indireta via elétrons de condução (RKKY) podem ser desprezados para estas amostras neste intervalo de temperatura.

Para EuB_6 em $T \gtrsim 100$ K, ΔH e fator- g são independentes de T , sugerindo ausência de não-homogeneidades magnéticas na fase PM. Já para $T < 100$ K, notamos um decréscimo em ΔH . Este decréscimo em baixas T será discutido na próxima seção onde trataremos o composto EuB_6 separadamente.

Portanto, de acordo com estas observações, é possível excluir a hipótese de *clusters* magnéticos de Eu^{2+} em nossas amostras.

Os valores- g medidos e os parâmetros de CC cúbico, b_4 , para as amostras de CaB_6 dopadas com

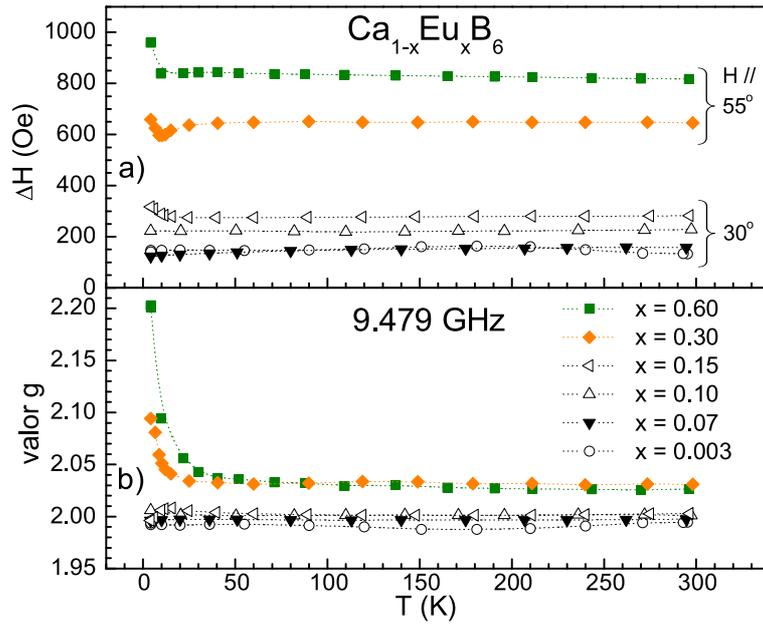


Figura 3.18: Dependência da largura de linha ΔH (a) e do valor- g (b) com T para os cristais e as orientações correspondentes da Figura 3.17.

Tabela 3.5: Parâmetros obtidos da análise dos espectros de RPE para $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$.

x	valor g ($H \parallel 30^\circ$ e $\parallel 55^\circ$ desde $[001]$)	b_4 (Oe)
0.003	1.988(4)	-38.5(5)
0.07	1.997(4)	-38.6(5)
0.10	2.001(5)	-39.3(5)
0.15	2.003(5)	-40.9(5)
0.30	2.04(2)	-
0.60	2.03(2)	-
1.00	2.04(3)	-

Eu^{2+} estão listados na Tabela 3.5. Os valores foram obtidos de espectros de RPE tomados a temperatura ambiente.

3.3.3.1 Discussão dos Resultados

Os espectros de Eu^{2+} em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ apresentados acima mostram que três regimes de concentrações devem ser distinguidos:

1. Para $x \leq 0.07$, a forma de linha da ressonância é Lorentziana, portanto a vizinhança dos sítios do Eu^{2+} apresenta caráter isolante e, como conseqüência de uma lenta taxa de relaxação spin-rede, as estruturas *fin*a e *hiperfin*a se encontram totalmente resolvidas. O valor- g é aproximadamente

2.0 e a simetria local é cúbica, como revelado pela anisotropia da estrutura *fin*a e da largura de linha (ver Figuras 3.13, 3.15.(a) e (b));

2. Para $0.07 \leq x \leq 0.15$, o espectro de RPE apresenta a superposição de uma estrutura fina resolvida (*fSL*) e uma Dysoniana (*D*). Os valores *g* são isotrópicos dentro do erro experimental. Neste regime, a forma de linha de RPE começa a mostrar uma Dysoniana, ou seja, ela começa a revelar o caráter metálico (ver Fig. 3.17). Então, pode-se concluir que o comprimento de penetração da microonda (*skin depth*) se torna comparável as dimensões dos cristais medidos ($1 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}^3$) para este intervalo de concentração;
3. Para $x \geq 0.30$, a forma de linha da ressonância é Dysoniana pura, isto é, há difusão de spin e portanto, a vizinhança dos Eu^{2+} apresenta caráter metálico. As estruturas *fin*a e *hiperfin*a não podem ser resolvidas e o fator-*g*, assim como ΔH , se tornam independentes da temperatura, desde *T* ambiente até $\approx 30 \text{ K}$. Em baixas temperaturas, um forte deslocamento e alargamento podem ser observados devido a proximidade da transição FM, a qual causa efeitos de interações de curto alcance entre Eu^{2+} - Eu^{2+} (ver Figuras 3.18.(a) e (b)).

Também, o mínimo em ΔH observado quando $H \parallel 55^\circ$ (rotação no plano (110)) e $H \parallel 45^\circ$ (rotação no plano (100)) indica a provável presença de simultâneas componentes tetragonais ao longo dos três eixos \hat{e}_x , \hat{e}_y e \hat{e}_z superpostas (ver Figura 3.15.(c) e (d)) gerando uma simetria global cúbica. Uma fraca componente trigonal não deve ser no entanto desprezada. Como já comentado, isto ocorre quando existe distribuição de tensões devido a quebra de simetria gerada pela substituição de um Ca^{2+} por um Eu^{2+} com diferente raio iônico. Porém, vale notar que isto não é verdade para o composto estequiométrico EuB_6 , uma vez que não há quebra de simetria neste caso. No entanto, sua anisotropia em ΔH revela o mesmo comportamento encontrado para todas as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ quando $x \geq 0.30$.

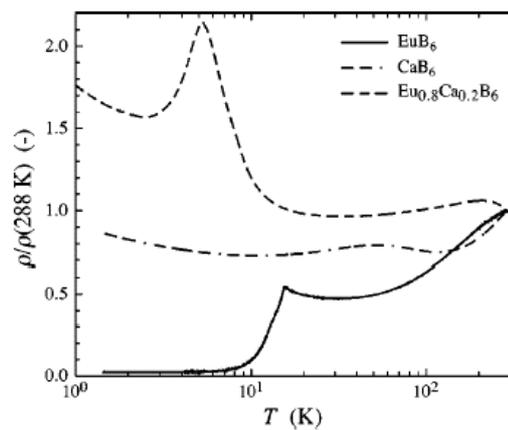


Figura 3.19: Resistividade elétrica $\rho(T)$ normalizada ao valor de *T* ambiente para as amostras de EuB_6 , CaB_6 e $\text{Eu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{B}_6$. Fonte: Paschen *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 4174 (2000).

Por outro lado, analisando os resultados encontrados para $T \lesssim 30$ K na Figura 3.18, e comparando-os com as medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ para as amostras CaB_6 , $\text{Ca}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{B}_6$ e EuB_6 , podemos concluir que ΔH e o fator- g (Figura 3.18) também revelam a presença das transições FM mostradas na Figura 3.19, com uma T_c mais alta para o caso de EuB_6 .

Estas observações sugerem que as propriedades físicas do composto semi-metálico EuB_6 podem estar exercendo influência no sistema semicondutor $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ quando $x \rightarrow 1.0$. Esta já seria uma forte sugestão para estudarmos o EuB_6 separadamente. Porém, a idéia de investigar a vizinhança de Eu^{2+} com muito pouca ou nenhuma contribuição devido distorções na rede cristalina (distribuição de tensões), poderia tirar nossa dúvida com relação a anisotropia de ΔH .

A ocorrência destes fatos nos levou à investigação do composto EuB_6 descrita na seguinte seção.

3.3.4 Resultados e Análises para monocristais de EuB_6

A partir deste momento iremos dar início a apresentação dos resultados obtidos durante a investigação do composto EuB_6 . Em seguida, finalizaremos o capítulo confrontando os resultados encontrados para os sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ ($R = \text{Gd}$ e Eu) sugerindo possíveis interpretações para nossas observações experimentais.

As Figuras 3.20.(a) e (b) mostram as medidas de $M(T)$ e $M(H)$ em nossa amostra monocristalina de EuB_6 usada nos experimentos de RPE. Elas estão de acordo com as reportadas na Referência [80]. Em altas temperaturas, a $\chi(T)$ segue a lei de *Curie-Weiss* (CW). Ajustando $\chi^{-1}(T)$ para $T > 100$ K com a função CW, obtemos $\mu_{eff} \simeq 7.6\mu_B$ e temperatura de *Curie* (PM), $\Theta_C \simeq 15.6$ K, de acordo com a ordem FM próxima a ~ 15 K (evidente também na derivada da curva de $M(T)$ no detalhe). O valor de $\mu_{eff} \simeq 7.6\mu_B$ obtido para nossa amostra condiz com o esperado para Eu^{2+} ($7.94\mu_B$) e está em boa concordância com o calculado, $\mu_{eff}^{calc} = 7.05\mu_B$ [66].

Apresentamos na Figura 3.21, medidas de $c_p(T, H)/T$ para esta mesma amostra. O *inset* do lado esquerdo mostra a dependência de $C_p(T, H)/T$ com H para um intervalo de temperatura em torno de T_{c1} com $H \parallel [001]$.

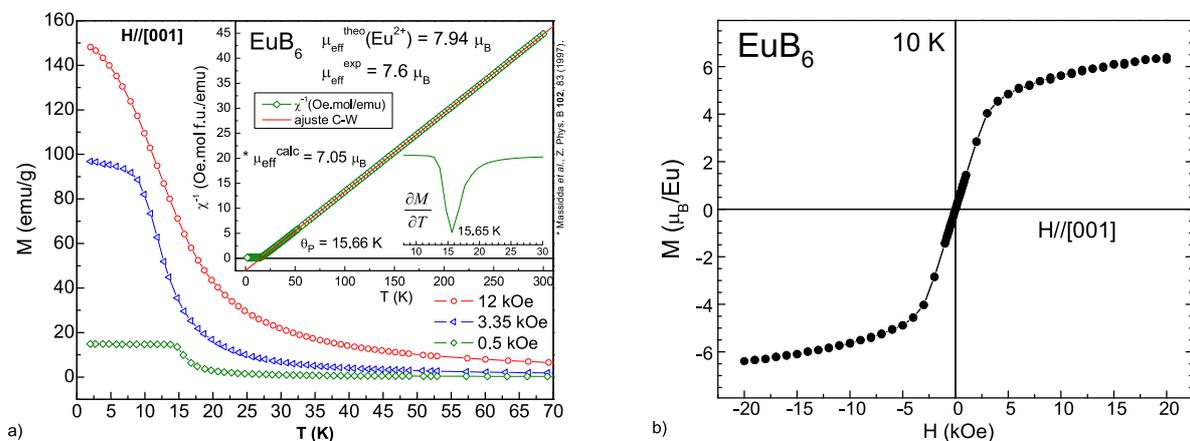


Figura 3.20: a) e b) apresentam $M(T)$ e $M(H)$ para $H \parallel [001]$, respectivamente.

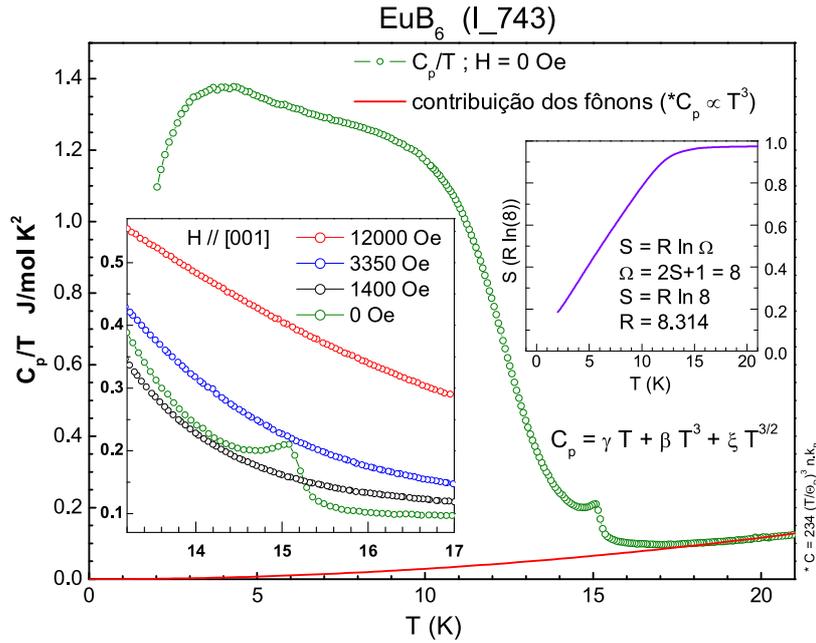


Figura 3.21: $C_p(T)/T$ para a amostra monocristalina de EuB_6 usada nos experimentos de RPE. O *inset* do lado esquerdo apresenta a dependência de $C_p(T, H)/T$ com H em torno de T_{c1} para $H \parallel [001]$. O *inset* do lado direito mostra a entropia para altas T .

O *inset* do lado direito apresenta a entropia obtida para a região de altas temperaturas mostrando que ela satura a $R \ln(8)$, correspondente a camada f semi-preenchida dos íons de Eu^{2+} , lembrando que a entropia é definida como $S = R \ln \Omega$ (com $\Omega \equiv 2S+1$ e $S = 7/2$). As medidas de $C_p(T, H)$ mostram que estas duas transições estão certamente associadas às propriedades do volume (*bulk*) da amostra. Nota-se uma forma incomum de transição, com uma anomalia tipo-*lambda* por volta de 15 K posicionada sobre uma grande e larga anomalia com um *plateau* entre 3 e 11 K. Esta forma é dependente da amostra, como observado em outros trabalhos reportados na literatura. Para baixas temperaturas, nenhuma contribuição proveniente de mágnons ($C_p \propto T^{3/2}$) foi observada, como esperado para um material FM. De medidas de efeito Hall e de Haas-van Alphen, foi encontrado um número de elétrons da ordem de $\sim 1/1000$ células unitárias indicando que $C_p(T, H)$ consiste basicamente de duas contribuições principais: elétrons $4f$ do Eu^{2+} e o C_p da rede, com $\Theta_D \approx 188$ K.

A Figura 3.22.(a) apresenta $\rho(T, H)$ com $H \parallel [001]$. O decréscimo de $\rho(T)$ quando T decresce é uma assinatura da metalicidade deste composto. Podemos inferir que o espalhamento elétron-fônon é o mecanismo dominante acima de $T \simeq 130$ K, e que este efeito deve estar necessariamente presente na largura de linha dos espectros de RPE. Para $T < 30$ K, a resistividade $\rho(T)$ aumenta até 15.3 K, definindo a primeira transição T_{c1} . $\partial\rho(T, H)/\partial T$ é apresentada na Figura 3.22.(b), deixando claro a presença de duas transições em nossa amostra. As duas transições magnéticas estão relacionadas com duas fases FM com diferentes eixos magnéticos fáceis. O composto é então PM em campo zero acima de T_{c1} [80]. A primeira delas foi recentemente interpretada como sendo uma separação de fases entre pequenas regiões ordenadas FM com portadores de carga móveis e grandes regiões desordenadas com

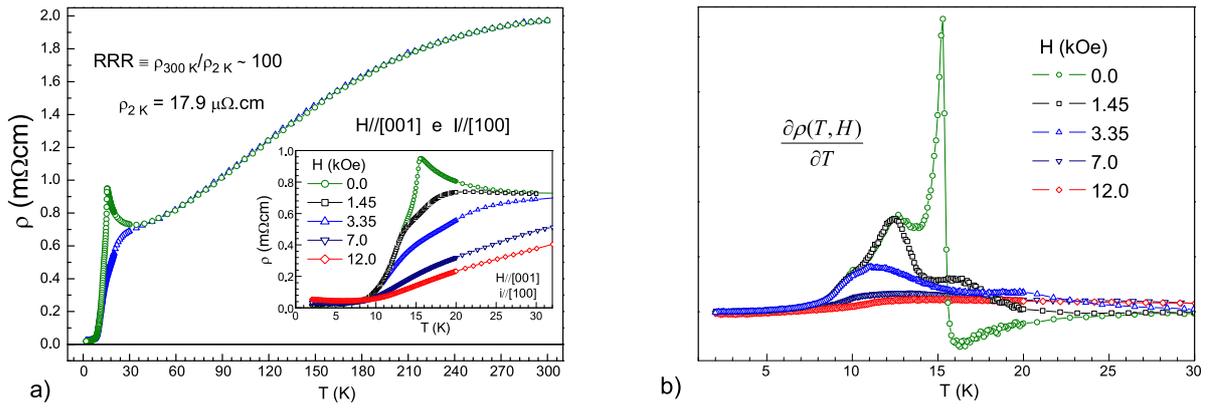


Figura 3.22: a) $\rho(T, H)$ para o mesmo cristal para os campos elétrico e magnético ao longo dos dois eixos cristalinos perpendiculares, e, b) evolução das duas transições com H reveladas por $\partial\rho(T, H)/\partial T$. As linhas contínuas são guias para os olhos.

pólarons magnéticos localizados [84].

Tabela 3.6: Valores encontrados na literatura para a razão RRR , $\rho_{300K}/\rho_{T \rightarrow 0}$, resistividade residual, $\rho_{T \rightarrow 0}$, e as temperaturas críticas para o composto EuB_6

$\rho_{300K}/\rho_{T \rightarrow 0}$	$\rho_{T \rightarrow 0}$ ($\mu\Omega$ cm)	T_{c1} (K)	T_{c2} (K)	Referência
100	17.5	15.3	12.6	Este trabalho
80	15	15.5	12.5	Wigger <i>et al.</i> , [108]
40	40.3	15.9	12.8	Paschen <i>et al.</i> , [81]
	Efeito isotópico	15.5	12.6	Süllow <i>et al.</i> , [84]
86	15.7	15.3	12.7	Süllow <i>et al.</i> , [80]
35	10	14	9	Kasuya <i>et al.</i> , [109]
60	10	13.7	a	Fisk <i>et al.</i> , [88]
42.5	14.5	13.7	a	Guy <i>et al.</i> , [110]
1	150	($T_N \simeq 5$)	b	Isikawa <i>et al.</i> , [111]
56	20	14.5	a	Weill <i>et al.</i> , [112]
40	20	12.5	a	Kasaya <i>et al.</i> , [113]

a: Somente uma transição FM observada; b: Transição AFM induzida por impurezas de C.

É conhecido que os primeiros monocristais sintetizados no final da década passada, apresentavam uma porcentagem considerável de vacâncias de Eu^{2+} ($\sim 10\%$), o que não permitia distinguir as duas transições, além de gerar outras sérias complicações na análise dos resultados (Tabela 3.6). A alta qualidade de nossos cristais é então evidenciada pela presença destas duas transições magnéticas bem marcadas em $\partial\rho(T, H)/\partial T$ a $T_{c1} \approx 15.3$ K (no pico) e $T_{c2} \approx 12.6$ K (no ombro) [78, 80, 84], e pelo elevado valor da razão da resistividade residual, $\rho(300 \text{ K})/\rho(2 \text{ K}) \approx 100$.

A resistividade residual $\rho(2 \text{ K}) \approx 17 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ encontrada para o nosso cristal comparada aos dados da Figura 3.23, dá indícios de que nossa amostra de EuB_6 apresenta baixa concentração de portadores, $n_{eff} \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [82]. Uma baixa resistividade residual é uma assinatura de pequena quantidade

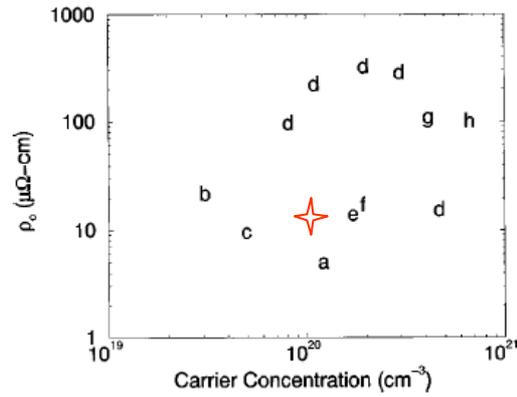


Figura 3.23: ρ_0 em função da concentração de portadores. As letras representam medidas encontradas na literatura, e a estrela representa o resultado encontrado para nossa amostra. Fonte: Aronson *et al. Phys. Rev. B* **59**, 4720 (1999).

de defeitos na amostra, a qual pode ser estimada como sendo $\sim 0.1\%$. Isto despreza e/ou exclui a presença de distribuição de tensões para esta amostra, como já havíamos suspeitado.

Este composto apresenta grande magneto-resistência (MR) próximo a $T_{c1} \approx 15$ K, onde o campo magnético H apresenta seu maior efeito. A MR de nossa amostra é similar as reportadas em estudos anteriores, por exemplo para o composto EuO ($T_C \approx 70$ K).

Para $T < T_c$ na fase metálica, a MR é positiva ($\text{MR} > 0$) com $\rho_{met} \propto H^2$ [82, 84], como pode ser observado na Figura 3.24. Aumentando a temperatura, notamos uma maior contribuição negativa à MR para baixos valores de H , atingindo seu valor máximo em $T \simeq 15$ K. Portanto, a resistividade $\rho(T, H)$ pode ser expressa como uma composição de duas contribuições, uma metálica (ρ_{met}), e outra

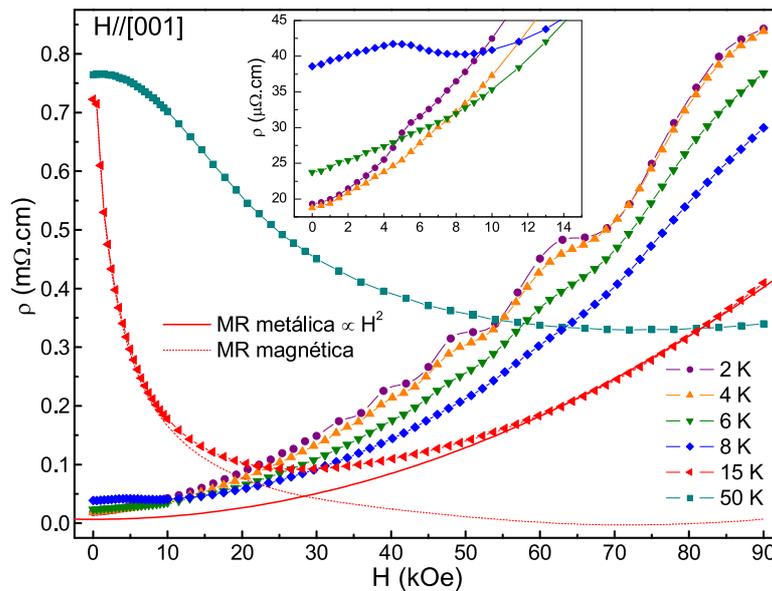


Figura 3.24: Magneto-resistência MR de EuB_6 para várias temperaturas.

magnética (ρ_{mag}) como mostrado na Figura 3.24 para o dado em $T = 15$ K.

Nos concentrando nos resultados de RPE obtidos para EuB_6 , vemos que todos os espectros consistem de uma única ressonância não resolvida com valor- $g \approx 2.0$, sem estrutura *fina e hyperfina*, porém com uma ΔH fortemente *anisotrópica* (Figura 3.25.(b)).

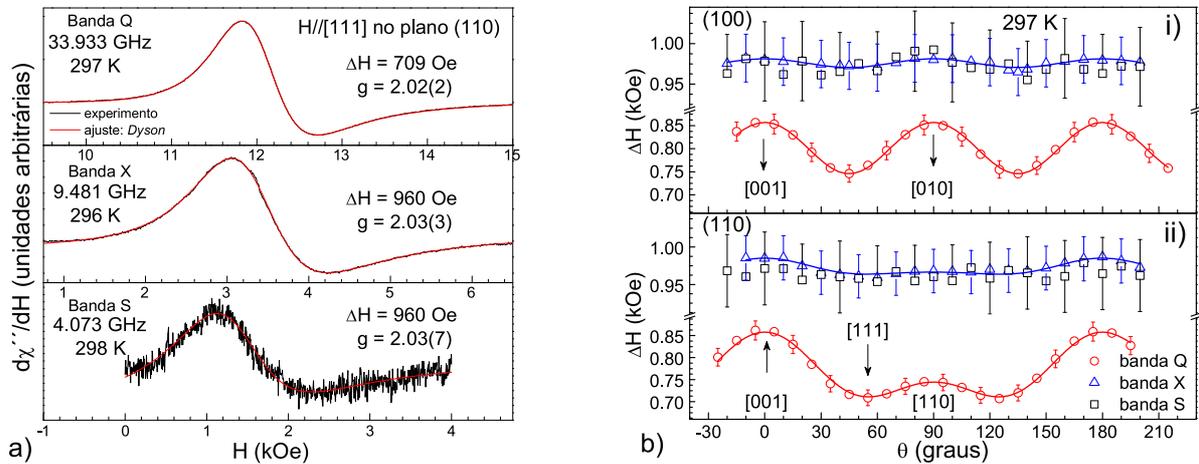


Figura 3.25: Espectros de RPE para H ao longo da direção $[111]$ no plano (110) (mínimo ΔH). As linhas vermelhas são ajustes usando uma forma de linha Dysoniana. Mostramos também a anisotropia de ΔH em T ambiente para EuB_6 em três diferentes frequências de microondas para H nos planos (100) e (110) , com simetrias 90° e 180° , respectivamente.

Os espectros para H ao longo da direção $[111]$ ($H \parallel 55^\circ$) no plano (110) , onde ΔH é mínima, estão apresentados na Figura 3.25.(a) para temperatura ambiente. A forma de linha é Dysoniana para todas as três frequências. Uma única ressonância metálica é observada na fase PM, o que nos permite concluir que não existem distintas ressonâncias devido a elétrons de condução e elétrons $4f^7$ do Eu^{2+} , separadamente. Isto é esperado por causa do forte acoplamento de troca existente entre os elétrons de condução e os elétrons $4f$ do Eu^{2+} ($J \approx 0.2$ eV) [84].

As linhas de cor vermelha na Figura 3.25.(a) são ajustes dos espectros utilizando uma forma de linha Dysoniana e estão em muito boa concordância com os resultados experimentais. A partir de ajustes como os mostrados, obtivemos ΔH e os valores- g apresentados na Figura 3.25.

As Figuras 3.25.(b)i e (b)ii exibem a anisotropia de ΔH para EuB_6 a T ambiente para três frequências de microondas diferentes, com o campo magnético H rodado nos planos (100) e (110) . Nota-se novamente simetrias de 90° e 180° , respectivamente. Outra importante observação é que ΔH se torna mais estreita e mais anisotrópica com o aumento de H . Em todos os casos a variação angular de ΔH segue a simetria global cúbica do cristal.

ΔH como uma função do ângulo (θ) entre H e os eixos cristalinos, para uma temperatura fixa e campo magnético também fixo, é determinada pela equação dependente das funções cúbicas $f_4(\theta, \phi)$ e $f_6(\theta, \phi)$,

$$\Delta H^2(\theta, \phi) = A + B \cdot f_4(\theta, \phi) + C \cdot f_6(\theta, \phi) \quad (3.8)$$

onde A , B e C são constantes que dependem de H e T , e as funções $f_4(\theta, \phi)$ e $f_6(\theta, \phi)$ são combinações lineares de harmônicos esféricos com simetria cúbica definidas anteriormente (equação 3.5 e equação 3.6) [102].

As linhas sólidas na Figura 3.25.(b)i e (b)ii, para os dados de bandas X e Q, são ajustes utilizando esta equação. Para os ajustes dos dados de banda Q, obtivemos $A = 595(2)$ kOe, $B = 17.6(5)$ kOe e $C = 0.1(1)$ kOe. Os dados de banda X ajustados servem somente para indicar a tendência à anisotropia.

Mostramos na Figura 3.26.(a) e (b) o comportamento do valor- g como função do ângulo de rotação θ para três diferentes planos: (001), (110) e (100). Nota-se um comportamento semelhante (máximo em 90°) para a anisotropia nos planos (100) e (110). Porém, com H rodado no plano basal (001), o comportamento é muito diferente, resultando em uma menor anisotropia (Figura 3.26.(a)). É evidente que a anisotropia do valor- g não corresponde à simetria cúbica do cristal, observada através de ΔH . Também, menores temperaturas favorecem a anisotropia observada. A anisotropia de ΔH para o plano (001) (não mostrada) é idêntica a do plano (100) (Figura 3.25.(b).i).

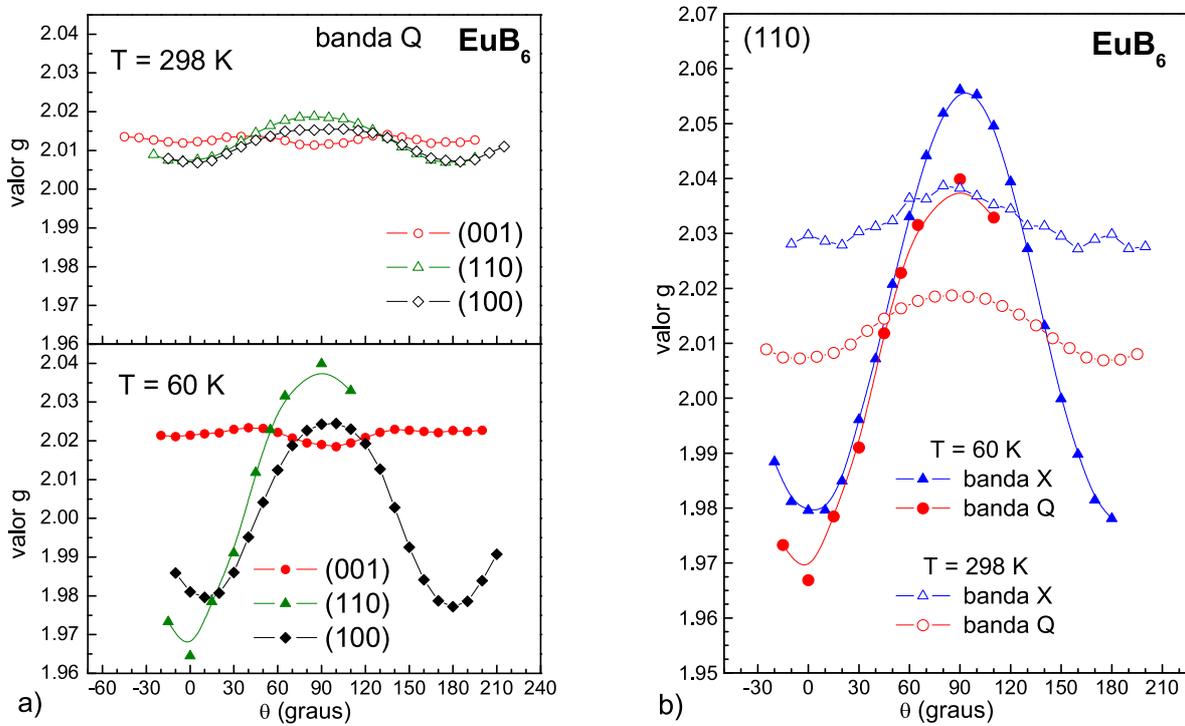


Figura 3.26: a) Anisotropia do valor- g para T ambiente e 60 K em 3 diferentes planos de rotação: (001), (110) e (100); b) Anisotropia do valor- g para o plano (110) em bandas X e Q para T ambiente e 60 K.

A Figura 3.26.(b) apresenta uma comparação entre as anisotropias do valor- g para duas frequências (bandas X e Q) obtidas em temperatura ambiente e 60 K. Analisando estes resultados, fica claro que não existe dependência com o campo magnético, com exceção de um deslocamento no valor absoluto de g ($\Delta g < 0$). Vale mencionar que o mesmo comportamento foi obtido para $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ ($x \geq 0.3$).

A dependência de ΔH com a temperatura, para $T \geq 2T_c \approx 30$ K, é mostrada na Figura 3.27 para

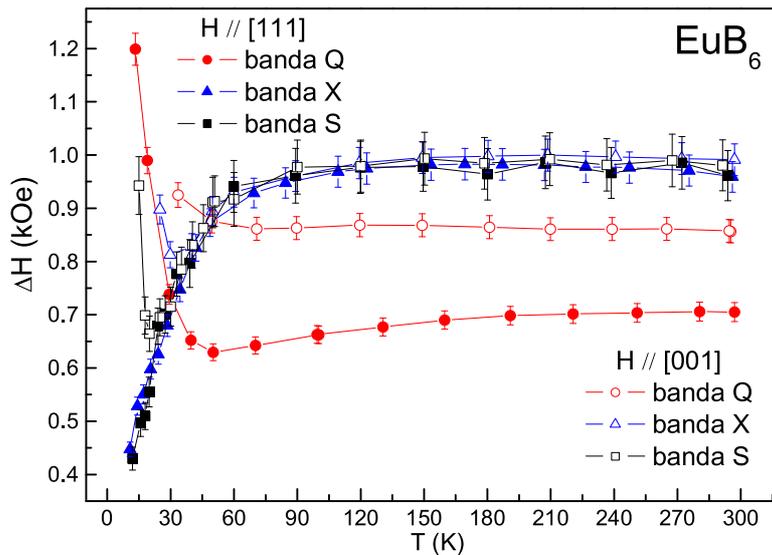


Figura 3.27: Dependência de ΔH com T para $T \geq T_c$ com $H \parallel [001]$ (símbolos abertos) e $H \parallel [111]$ (símbolos sólidos) para as três frequências de RPE: banda S (4.1 GHz), banda X (9.4 GHz) e banda Q (33.1 GHz). As linhas contínuas são guias para os olhos.

as três frequências utilizadas e para $H \parallel [001]$ e $H \parallel [111]$ (55°). Acima de $T \approx 150$ K, ΔH e sua anisotropia são quase independentes de T para cada frequência utilizada. Isto sugere que a relaxação spin-rede tanto via interação de troca entre Eu^{2+} - elétrons de condução (mecanismo de *Korringa*) ou via spin-fônon (acoplamento spin-órbita) são ambos desprezíveis neste intervalo de T . Este resultado é de certa forma esperado, uma vez que EuB_6 é de fato um semi-metal (baixa concentração de portadores) e Eu^{2+} é um íon de estado *S*. Todavia, para $30 \lesssim T \lesssim 150$ K há diferenças claras entre os dados obtidos a baixos (bandas S e X) e altos campos magnéticos (banda Q).

Em contraste ao caso de Eu diluído, $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ ($x \lesssim 0.003$), nenhuma separação (*splitting*) de estrutura *fin*a e *hyperfin*a foi observada em nossos espectros de EuB_6 [55].

Note que a anisotropia de ΔH para EuB_6 também não deve, e não pode, ser atribuída a um campo cristalino cúbico de um íon *S* com estrutura *fin*a (não resolvida), o qual prediz um ΔH mínimo em $\theta = 30^\circ$, partindo da direção [001] no plano (110) (Figuras 3.10 e 3.15.(a)).

Adicionalmente, discutindo sobre ΔH , vale frisar que os dados de RPE para amostras de $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$ ($0 \lesssim x \lesssim 0.7$) mostram resultados semelhantes aos apresentados aqui, como vimos anteriormente. Isto nos permite excluir interações dipolares $\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}^{2+}$ como sendo a causa do estreitamento da linha, e de sua anisotropia, para altos campos magnéticos [114]. Os dados nas Figuras 3.21 e 3.22 garantem a boa qualidade de nossos cristais e apesar da pequena quantidade de defeitos que podem estar presentes em EuB_6 ($\lesssim 0.1\%$ de vacâncias de B_6) [115], ela não é suficiente para produzir uma distribuição de tensões significativa em nossa amostra.

Como mostrado nas Figuras 3.25.(b) e 3.27, inesperadamente ΔH é fortemente reduzida no regime de altos campos magnéticos (banda Q), com a redução não dependendo muito de T . Todos estes

resultados sugerem que a ressonância observada seja certamente *homogênea* na fase PM, ou seja, ΔH é totalmente devido ou associada aos efeitos de relaxação spin-rede. É esperado encontrar em qualquer material algum resquício de não-homogeneidade e/ou defeitos os quais são mais evidenciados quando sujeitos a maiores campos magnéticos. No caso de RPE, espera-se uma ΔH maior, ou pelo menos a mesma, quando aumenta-se o campo magnético utilizado. Este aumento em ΔH quando se aumenta H pode ser compreendido como uma distribuição de campo magnético, ou ainda uma distribuição do fator- g . No caso das amostras de EuB_6 , o efeito é surpreendentemente inverso, estreitando a linha para maiores H , deixando claro que a ΔH observada é de fato (super) homogênea.

Os argumentos apresentados acima nos permitem postular que a principal contribuição para ΔH surge do mecanismo de SFS (*spin-flip scattering*) via acoplamento de troca, $J\mathbf{S}_{4f} \cdot \mathbf{s}_{cc}$, entre os spins dos elétrons $4f$ dos Eu^{2+} (S_{4f}) e os elétrons de condução, s_{cc} (Apêndice E). O relacionamento de ΔH com a constante de troca J , de acordo com este formalismo, é dado por

$$\Delta H = \frac{\pi}{g\mu_B} \langle J^2 \rangle \eta_F^2 k_B T \quad (3.9)$$

onde μ_B é o *magneton* de Bohr, η_F é a densidade de elétrons de condução na superfície de Fermi e k_B é a constante de Boltzmann.

Uma vez convencidos de que ΔH é devido essencialmente ao SFS, é imediato concluir que os efeitos observados, como por exemplo a anisotropia, devem também estar presentes em medidas de transporte (MR). Dessa forma, medidas de MR em vários campos magnéticos foram realizadas.

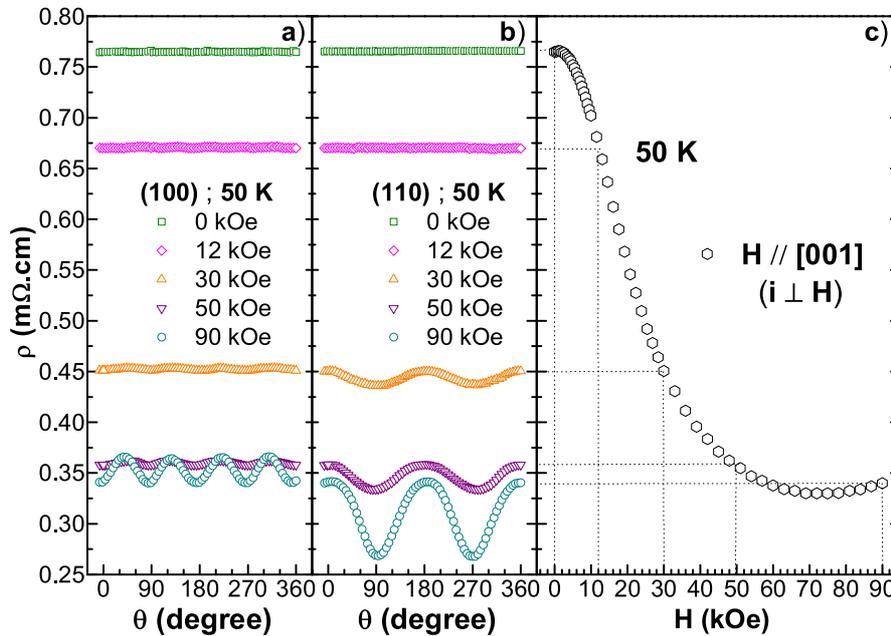


Figura 3.28: a) e b) Anisotropias da MR em $T = 50$ K para vários H nos planos (100) e (110), respectivamente. θ é o ângulo formado entre H e o eixo [001]; c) MR ($\rho(H)$) em $T = 50$ K.

Nas Figuras 3.28.(a) e (b) apresentamos a anisotropia da MR (corrente ao longo da direção [100]) a $T = 50$ K e $H = 0, 1.2, 3, 5$ e 9 T com H rodado nos planos (100) e (110), respectivamente.

Para $H < 3$ T, as MR obtidas em ambos os planos de rotação apresentam anisotropias muito pouco expressivas, apesar de existirem. Porém, para $H \gtrsim 3$ T, a resistividade se torna bem anisotrópica com uma maior anisotropia à medida que aumentamos H . Essas anisotropias são bastante diferentes para ambos os planos e, como evidente em $H = 9$ T, elas seguem a simetria cúbica do cristal: simetria de 90° para o plano (100) e de 180° para (110).

Anisotropias semelhantes são obtidas para $T > 50$ K, embora com menores amplitudes quanto maior é a temperatura. A MR a 50 K e $H \parallel [001]$ é apresentada na Figura 3.28.(c). Vale a pena mencionar que na fase FM metálica, $T = 2$ K, encontramos um comportamento análogo da anisotropia para $\rho(H, \theta)$, com os efeitos ocorrendo já para muito menores H aplicados. Para baixas T ($T \lesssim 15$ K) e altos H ($H \gtrsim 5$ kOe) a MR é metálica, isto é, positiva e proporcional a H^2 como já comentado (Figura 3.24). Isto está em contraste com a MR negativa observada na fase PM, fato que está discutido na próxima seção.

3.3.4.1 Discussão dos Resultados

Tem-se argumentado que a contribuição *extra* para a resistividade encontrada para EuB_6 a baixas T , na fase PM, está relacionada com a formação de pólarons magnéticos. Em um pólon magnético, o spin do elétron de condução polariza os spins dos Eu^{2+} em sua vizinhança devido ao forte acoplamento de troca e arrasta esta nuvem de polarização formada quando ele se move.

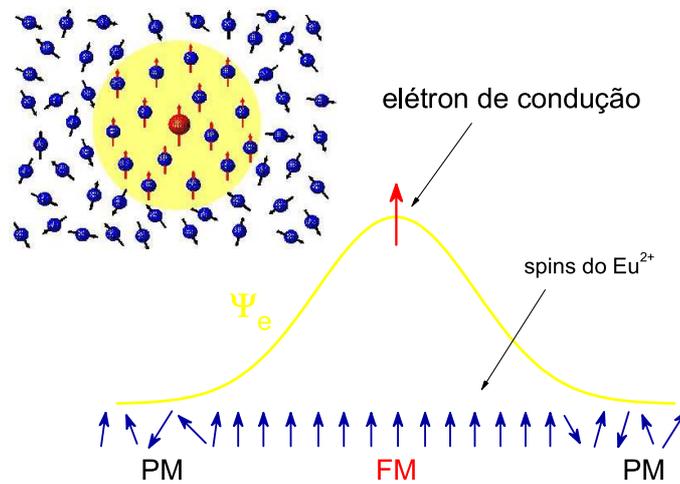


Figura 3.29: Esquema de um pólon magnético mostrando a região FM dos spins do Eu^{2+} induzida pelo acoplamento de troca entre os elétrons de condução em EuB_6 .

Medidas de efeito Hall mostraram que o número de portadores aumenta à medida que T é diminuída [81]. Isto pode ser entendido como uma consequência do crescimento da nuvem de polarização e do aumento das correlações magnéticas devido a sobreposição dos pólarons magnéticos. O aumento destas correlações magnéticas, e da MR negativa encontrada na fase PM, sugerem assim um cenário com uma

decrecente taxa de relaxação de spin eletrônico (SFS) quando T é diminuída e H é aumentado.

Argumentamos então que a dependência de ΔH com a T e com o campo H em EuB_6 é uma evidência microscópica muito clara para o cenário descrito acima.

A altas temperaturas ($T \gtrsim 150$ K), quando aumenta-se o campo H , o SFS é reduzido dando origem a um estreitamento em ΔH e a uma MR *negativa* (veja Figura 3.27). Também, a redução de ΔH com a temperatura observada para $T \lesssim 150$ K, no regime de baixos H (bandas S e X) (Figura 3.27), pode ser explicada pela diminuição da taxa de SFS devido ao aumento em tamanho dos pólarons magnéticos. Note que a constante de troca $J \gg kT$ ($J \simeq 0.2$ eV \rightsquigarrow 2320 K), tal que os spins estão sempre fortemente correlacionados com os spins da vizinhança de Eu^{2+} .

Além disso, o alargamento de ΔH encontrado a baixas T ($T \lesssim 50$ K), para mais altos H (banda Q) (Figura 3.27), sugere que as correlações magnéticas de curto alcance entre os íons de Eu^{2+} estão presentes acima de T_{c1} . Estas correlações de alcance limitado podem superar os efeitos de estreitamento de ΔH produzido pelos pólarons magnéticos, tanto gerando uma distribuição de campos de ressonância (alargamento não-homogêneo) quanto por relaxação via excitações de mágnons.

As anisotropias de ΔH a T ambiente nas Figuras 3.25.(b).i e (b).ii, seguem a simetria cúbica do cristal, e suas amplitudes aumentam para maiores H , como pode ser observado. Um resultado semelhante é obtido para $50 \text{ K} \lesssim T \lesssim 297 \text{ K}$.

Paralelamente, as anisotropias da MR nas Figuras 3.28.(a) e (b) também seguem o mesmo comportamento.

Todos estes resultados sugerem que ambos, a resistividade para altos H e a largura de linha ΔH são sensíveis a superfície de Fermi de EuB_6 [27].

De acordo com cálculos de estrutura de banda, e de medidas de Haas van Alphen e Shubnikov-de Haas [65,66,82,83], EuB_6 apresenta *pockets* (elipsóides de revolução) devido a *buracos* e a *elétrons* nos pontos X da ZB (Figura 3.3.(b)).

A anisotropia de ΔH , para $T \gtrsim 50$ K, é fracamente dependente de T (veja por exemplo, os dados de banda Q na Figura 3.27). Isto indica que, uma vez que o sistema se comporta como metal a campos altos, ΔH se torna mais sensível a superfície de Fermi. A sensibilidade mais alta de ΔH , comparada à MR, no sentido de revelar a simetria da superfície de Fermi a altas T , pode estar associada ao fato de que a contribuição principal para ΔH vem do SFS com os estados de condução na superfície de Fermi [116]. Por outro lado, há também outros mecanismos contribuindo para a resistividade (por exemplo, espalhamento elétron-fônon).

Das medidas de RPE e MR em EuB_6 apresentadas aqui, concluímos que ΔH revela a simetria da superfície de Fermi através da anisotropia no mecanismo SFS. Ela também revela a presença de pólarons magnéticos através de seu estreitamento a mais altos campos magnéticos.

Quanto a anisotropia encontrada para o fator- g mostrada na Figura 3.26, O que podemos afirmar neste momento é que ela certamente tem uma origem diferente da anisotropia encontrada para ΔH . A diferença do comportamento obtida para planos com mesma simetria, como (100) e (001), nos permite fazer esta afirmação. Também, no plano (100), a simetria é de 180° e não de 90° como previsto para simetria cúbica.

3.4 Análise e Discussão dos Resultados Experimentais

Contudo, estamos em condições de confrontar os resultados encontrados para o composto EuB_6 com aqueles obtidos para o sistema CaB_6 dopado com Eu^{2+} .

Antes de prosseguirmos com esta discussão, é interessante notar que os efeitos encontrados em ΔH para EuB_6 também foram observados nas amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ para $x \gtrsim 0.30$. Como exemplo, apresentamos na Figura 3.30.(b) a variação angular de ΔH com H rodado no plano (110) encontrada para $\text{Ca}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{B}_6$ e EuB_6 medida em duas bandas de frequência (bandas X e Q). Os experimentos

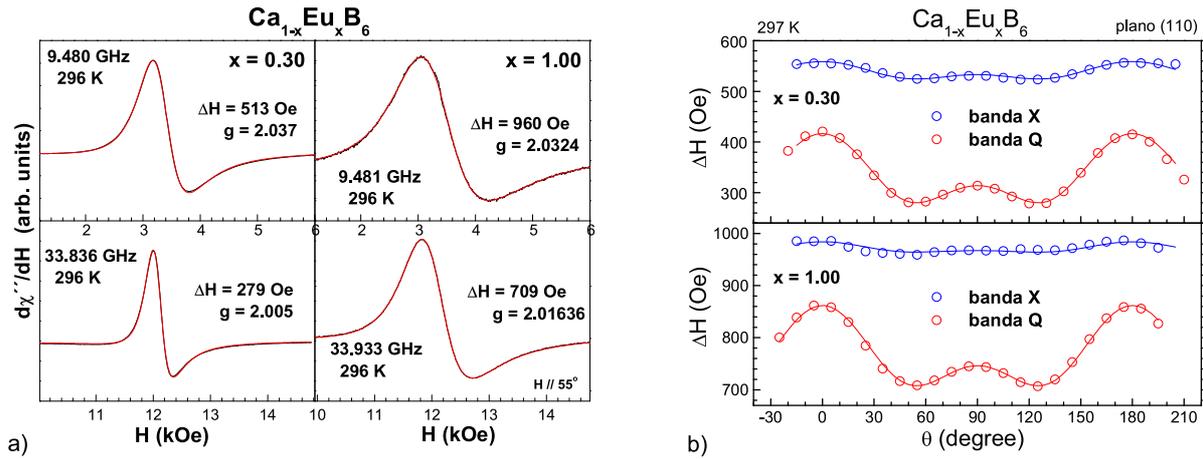


Figura 3.30: a) Espectros de RPE para monocristais de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ em banda X e Q em T ambiente com $H \parallel 55^\circ$ para $x = 0.30$ e 1.00 ; b) Anisotropia de ΔH em banda X e Q em T ambiente para as amostras do item a) no plano (110).

utilizando banda Q (34 GHz, $H_r \simeq 12$ kOe) revelaram, além da forte anisotropia observada em ΔH , um considerável estreitamento da linha quando a amostra é submetida ao efeito de um maior campo magnético (Figura 3.30.(a) e 3.30.(b)). Se agora recordamos os comentários feitos para EuB_6 (seção 3.3.4), fica claro que a ΔH observada para o caso de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ pode ser também considerada homogênea, para $x \gtrsim 0.30$.

A Figura 3.31 resume então nossas principais observações até o momento. A partir dela iremos propor dois cenários para explicar os comportamentos observados em ΔH . Na Figura 3.31.(a) está mostrada a largura de linha na posição onde ela assume o valor mínimo como função da concentração x em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ para duas frequências diferentes, ou seja, bandas X e Q. Note que, uma vez que os íons de Eu^{2+} começam a sentir o meio metálico ($x \geq 0.30$), um estreitamento da largura de linha é observado quando aplicamos maiores campos magnéticos (banda Q), e esta redução é praticamente independente da concentração x (Figura 3.31.(b)). Sabemos que este estreitamento é acompanhado de uma forte anisotropia. A Figura 3.31.(c) mostra que a redução da largura de linha com campo, $^Q\Delta H_{\min} - ^X\Delta H_{\min}$, é aproximadamente independente de x . Este comportamento sugere que as interações dipolares $\text{Eu}^{2+}\text{-Eu}^{2+}$ não podem ser responsáveis pelo alargamento das ressonâncias como efeito do aumento da concentração.

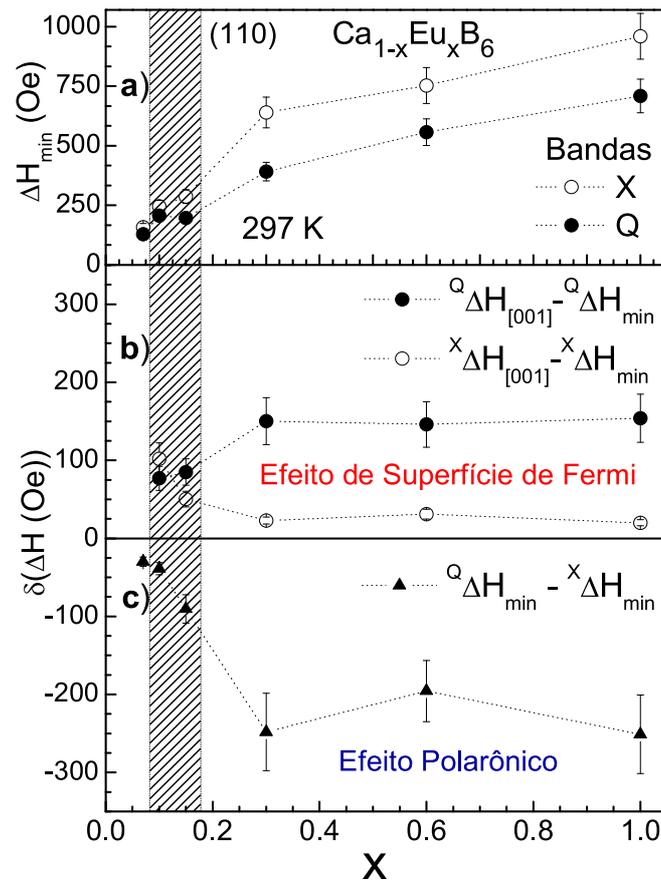


Figura 3.31: a) ΔH na posição de mínimo e, b) diferença δ entre as ΔH máxima e mínima para cada banda X e Q e diferença entre as ΔH mínimas de banda Q e banda X em função da concentração x para amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ ($0.003 \lesssim x \lesssim 1.00$). A região de percolação dos estados de impurezas de Eu^{2+} está destacada pela área hachurada ($0.08 \leq x \leq 0.18$).

Uma possível explicação para estas observações pode ser dada como segue.

No limite de baixa concentração, cada Eu^{2+} representa uma substituição de carga neutra, a qual dá origem a um estado ligado no *gap* do semiconductor, como conseqüência de uma invariância translacional quebrada da rede. Os estados de impurezas são localizados e têm a extensão de cerca de uma célula unitária.

Com o aumento da concentração, os estados de impureza começam a se sobreporem entre si e eventualmente, formam uma rede percolativa. A concentração crítica para a percolação do sítio do próximo vizinho numa rede cúbica simples é $x_c = 0.307$ [117]. O limiar da percolação é reduzido no caso de considerar o efeito dos próximos (segundos) vizinhos. Isto corresponde aos vizinhos nas direções [110]. A concentração crítica neste caso é $x_c = 0.137$. Terceiros vizinhos estão localizados ao longo das diagonais do cubo, mas esta direção está bloqueada para as funções de onda devido a presença dos grandes ânions B_6^{2-} (octaedros de B).

Dessa forma, é razoável assumir que a transição de metal para isolante ocorre para uma substituição de aproximadamente 14% de Ca por Eu, em concordância com nossas observações experimentais. Logo, para $x < x_c$ o sistema é isolante e as estruturas *fina* e *hiperfina* devem estar resolvidas.

Entretanto, se analisarmos os dados de RPE para temperatura ambiente, notamos um alargamento gradual do espectro de Eu^{2+} com o aumento de x . Nós argumentamos que este alargamento não pode ser atribuído as interações magnéticas dipolares $\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}^{2+}$ porque o estreitamento observado em ΔH para maiores campos magnéticos (banda Q) é independente de x quando $x \gtrsim 0.3$ (Figura 3.31.(a)).

Para $x > x_c$, por outro lado, o sistema é metálico e a difusão de spin pode ocorrer, originando uma linha Dysoniana (metálica). Com o aumento de x , a banda de impurezas "suja" o *gap* semiconductor no ponto X da ZB, e o sistema evolui para um semi-metal quando $x = 1.00$ (EuB_6) [68]. Note que devido ao caráter semi-metálico, existe muito mais spins de Eu^{2+} do que de elétrons de condução. As correlações magnéticas aumentam quando a temperatura é reduzida, ocasionando o aumento do tamanho das nuvens de polarização até o momento em que elas se sobrepõem gerando o estado FM.

A transição para o estado FM é observada nos espectros de RPE (ver Figura 3.18). Os valores- g e as larguras de linha são independentes de T até 50 K desde 298 K para todos os valores de x . No entanto, para $x \geq 0.30$ e $T \lesssim 50$ K há uma significativa dependência com T . O fator- g aumenta fortemente devido as correlações FM (FM de curto alcance). Estas correlações claramente crescem com o aumento de x e com o decréscimo de T . A largura de linha também aumenta quando a ordem de curto alcance se estabelece ou também devido a formação de mágnons.

Para cristais com $x \gtrsim 0.30$, a largura de linha ΔH apresenta a variação angular correspondente a um meio com simetria cúbica (superposição ao longo dos 3 eixos com simetria local tetragonal resultando numa simetria global cúbica). Existe então dois cenários possíveis para explicar estas observações.

1. Dentro do primeiro cenário, a origem da simetria tetragonal nos distintos eixos de forma aleatória deve estar associada à substituição de Ca por Eu. Este cenário assume que o campo cristalino dos íons de Eu^{2+} é determinado pelos primeiros vizinhos (cátions). Se um íon de Eu^{2+} está cercado por 5 Eu e 1 Ca, a simetria local é tetragonal. Desde que o íon de Ca pode estar localizado ao longo de qualquer um dos eixos, existe uma superposição de simetrias tetragonais ao longo das três direções. O espectro total é então cúbico com alargamento não-homogêneo e com dependência angular tetragonal. Entretanto, mais que 2 vizinhos de íons de Ca pode dar origem a uma componente trigonal na largura de linha, a qual não foi observada experimentalmente para Eu (se existe tal componente ela tem uma amplitude muito pequena). Ainda existem mais dois comentários com respeito a este cenário:

- uma substancial dependência tetragonal deveria ser ainda observada para $x = 0.15$ (a probabilidade de ter como vizinhos 1 Eu e 5 Ca é 40%) e,
- este mecanismo não dá conta de explicar a dependência angular de ΔH do composto estequiométrico EuB_6 . É requerido muitas vacâncias de Eu para explicar a dependência tetragonal de ΔH para este caso.

2. Dentro do segundo cenário, nós consideramos a relaxação dos spins do Eu^{2+} (via interação de

troca $\mathbf{JS}_{4f} \cdot \mathbf{s}_{ec}$) no banho dos elétrons de condução e a concomitante difusão de spin. Os elétrons de condução ocupam seis pequenos *pockets* (elipsóides de revolução) centralizados nos pontos X da ZB, isto é, em $(\pm\pi/a, 0, 0)$, $(0, \pm\pi/a, 0)$ e $(0, 0, \pm\pi/a)$ com a sendo a constante de rede (Figura 3.3 [66, 83]). A direção da difusão é então unidimensional na direção de um dos eixos do cubo. Assim, cada processo de relaxação dá origem a uma dependência angular tetragonal de ΔH . A superposição da relaxação em três direções gerando simetria global cúbica é então observada. Este mecanismo explica porque existe uma dependência tetragonal somente no regime metálico. Finalmente, este mecanismo também aplica-se ao estequiométrico EuB_6 .

No estudo do composto EuB_6 , atribuímos a larga linha de RPE a uma ressonância homogênea onde a principal contribuição a ΔH envolve processos de relaxação de spin eletrônico (*spin-flip scattering*) devido interações de troca entre os elétrons de condução e os elétrons $4f$ do Eu^{2+} . A anisotropia de ΔH , e sua dependência com H e T , leva-nos a concluir a existência de efeitos de superfície de Fermi e de pólarons magnéticos no espalhamento de spin eletrônico de EuB_6 .

O suporte experimental para este segundo cenário vêm dos resultados obtidos por RPE. A Figura 3.31.(a) mostra que os espectros obtidos em altos campos magnéticos (banda Q) apresentam linhas mais estreitas para $x \geq 0.30$, similares ao caso de EuB_6 , indicando que a largura de linha deve ser também governada pelo espalhamento de spin eletrônico (SFS). Além disso, as medidas de magnetoresistência negativa em $\text{Eu}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{B}_6$ (Figura 3.32) [81, 118] sugerem que os pólarons magnéticos devem estar presentes também em nosso sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ para $x \geq 0.30$.

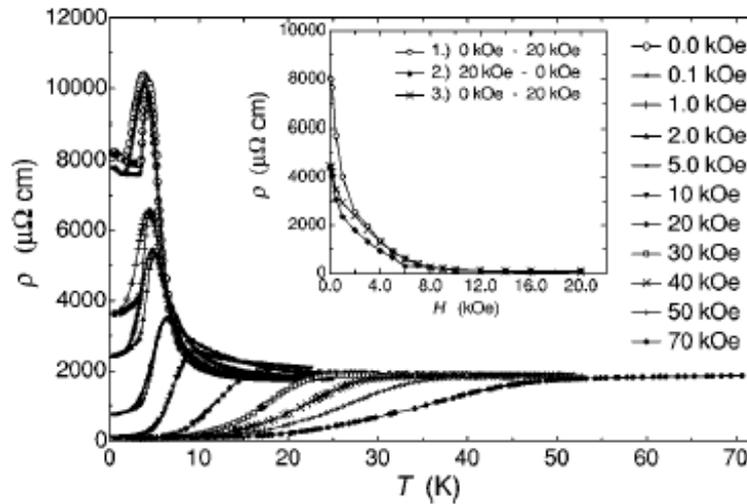


Figura 3.32: a) Variação de $\rho(T)$ de $\text{Eu}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{B}_6$ induzida por campo magnético para $0.34 \text{ K} \leq T \leq 70 \text{ K}$. O *inset* mostra as mudanças induzidas por H em 2 K. Fonte: Wigger *et al. Phys. Rev. B* **66**, 212410 (2002).

Resumindo, vimos que a substituição de Ca^{2+} por impurezas de Eu^{2+} não produz um estado ligado doador, porém um estado localizado separado da banda de valência/condução pode ser introduzido uma vez que a invariância translacional da rede é quebrada. A energia deste estado ligado existe no interior do *gap* de um semiconductor com extensão espacial da ordem de uma célula unitária.

Somente em um regime de muito alta concentração ($x_{Eu} \gtrsim 30\%$) pode-se verificar a percolação ao estado metálico devido a formação de uma banda de impurezas para Eu^{2+} , como é de fato observado experimentalmente. Para Gd^{3+} , a situação é um pouco diferente. Neste caso, cada íon de Gd^{3+} , ao substituir um íon de Ca^{2+} na rede, entrega um elétron extra ao sistema dopando o material. É necessário uma concentração muito menor do que para Eu^{2+} para que o regime percolativo seja estabelecido. Esta situação de fato encontra suporte em nossos resultados.

Para o caso de Gd^{3+} em CaB_6 , concluímos de nossos resultados que não existe a presença de efeitos polarônicos como observado para Eu^{2+} . Podemos afirmar isto porque ΔH não apresentou estreitamento com maiores campos magnéticos H . No entanto, ΔH também revela efeitos de superfície de Fermi através de sua anisotropia para concentrações de $x_{Gd} \gtrsim 0.2\%$, ou seja, no regime percolativo (metálico), lembrando que CaB_6 também apresenta uma superfície de Fermi similar [68].

3.5 Conclusões

Na primeira parte do trabalho foi usado basicamente RPE para investigar as propriedades microscópicas do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$). Os resultados de RPE em $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ mostraram que para $x \lesssim 0.003$ as amostras são não-homogêneas, apresentando uma coexistência de regiões isolantes e metálicas. Em se tratando do efeito da dopagem eletrônica, os íons de Gd^{3+} se comportam como os íons de La^{3+} . Além disso, os dados de RPE são completamente insensíveis ao WF, indicando que o mesmo desenvolve em *clusters* de momentos locais acoplados (regiões da amostra ricas em defeitos) isolados o que poderia tornar as interações entre os íons de R e os momentos magnéticos desprezíveis.

Também, apesar das ressonâncias obtidas nas regiões metálicas serem mais largas do que nas regiões isolantes, nenhuma correlação entre a largura de linha de RPE e a componente WF foi encontrada, mesmo para amostras altamente concentradas.

Para $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$, apresentamos resultados de RPE os quais mostram uma homogênea evolução de um caráter semi-metálico como função da concentração de Eu, podendo ser inferido da forma de linha metálica dos espectros de RPE para $x \gtrsim 0.15$.

A coexistência de espectros isolantes e metálicos também foi observada para concentrações de Eu $0.07 \leq x_{\text{Eu}} \leq 0.15$, analogamente ao caso do Gd^{3+} para concentrações no intervalo $0.001 \leq x_{\text{Gd}} \leq 0.003$.

Todos os cristais de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ medidos apresentaram uma componente WF menor que ~ 0.5 emu/mol, isto é, muito menor que a reportada por Young *et al.* [52], indicando que o WF pode apresentar correlação com a dopagem de R^{3+} , provavelmente via criação de defeitos e não-homogeneidades na rede cristalina.

Para cristais com $x_{\text{Eu}} \geq 0.30$, o estreitamento de ΔH com H e sua dependência angular cúbica, foram atribuídos a efeitos de pólarons magnéticos e de superfície de Fermi, respectivamente, a exemplo do composto EuB_6 . Para $x_{\text{Eu}} \geq 0.30$ e $T \lesssim 50$ K, os espectros de RPE refletem o início das correlações FM entre os íons de Eu^{2+} , evidenciando a presença das transições em baixas T .

Com respeito ao controverso cenário da natureza condutora de CaB_6 , nossos resultados de RPE em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ para $x_{\text{Eu}} \leq 0.07$ e aqueles em $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ para $x_{\text{Gd}} \lesssim 0.001$ [53] revelaram um meio local isolante para os íons de Eu^{2+} e Gd^{3+} , o que dá forte suporte a uma natureza semicondutora para o puro CaB_6 .

Das medidas de RPE e de MR em EuB_6 , concluímos que ΔH revela a simetria da superfície de Fermi através da anisotropia do SFS. Nós argumentamos que o mecanismo de relaxação dos spins dos Eu^{2+} definitivamente envolve pólarons magnéticos. De forma interessante, os resultados mostram que pequenos pólarons magnéticos (um portador correlacionado somente com a vizinhança dos spins de Eu^{2+}) provavelmente exista até mesmo a T ambiente (note que $J \gg kT$). Esta observação só foi possível devido ao caráter semi-metálico de EuB_6 , isto é, devido a baixa concentração de portadores, e ao grande acoplamento de troca J entre os elétrons de condução e os spins de Eu^{2+} , dando origem a uma ressonância homogênea com uma largura de linha dominada por SFS com os elétrons de condução. O benefício da baixa concentração de portadores é duplo:

1. ajuda na formação das nuvens polarônicas, reduzindo o SFS e,
2. suprime a relaxação spin-rede via o mecanismo de *Korringa* [94].

Contudo, até onde sabemos, esta é a primeira vez que experimentos de RPE permitem tal direta observação experimental com uma inédita relação com a magneto-resistência.

O presente trabalho sugere que semelhante investigação pode ser pertinente em sistemas onde existe a presença de pólarons magnéticos.

Finalmente, fica evidente de nossos resultados que uma rede percolativa é alcançada a medida que é atingido um nível suficiente de estados no *gap* semiconductor de CaB_6 , o qual é responsável por gerar a difusão. Este nível é diferente para cada caso, dependendo do efeito da dopagem efetiva de cada íon utilizado como impureza magnética. Em outras palavras, a percolação dos estados de impurezas localizadas é atingida para concentrações da ordem de 0.2% para o caso da dopagem de Gd^{3+} , mas para o caso de Eu^{2+} , ela só é atingida para concentrações da ordem de 15%. A mudança dramática revelada pelos dados de RPE (ΔH e valor g) na transição percolativa sugere que fortes mudanças tanto na estrutura eletrônica e/ou cristalina são esperadas para estes valores críticos de concentração.

Uma vez alcançado o estado percolativo (estado metálico), efeitos de superfície de Fermi (anisotropia) podem ser observados através de ΔH devido ao mecanismo de SFS. Para o caso particular de Eu^{2+} , efeitos polarônicos (estreitamento da linha para maiores H) também podem ser reveladas por ΔH .

3.6 Perspectivas

Alguns pontos durante o estudo do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ ainda permanecem sem resposta. É o caso da problemática encontrada na obtenção do sinal do parâmetro de CC b_4 . Fica proposto então, experimentos de RPE em maiores frequências de microondas, os quais podem ser realizados no Laboratório Nacional de Altos Campos Magnéticos (NHMFL) em Tallahassee, EUA. Muito provavelmente estes experimentos podem elucidar se o sinal do mencionado parâmetro poderá ou não ser revelado através da técnica de RPE, confirmando a possibilidade de controlá-lo apenas por variar a densidade eletrônica do sistema via dopagem.

Outro ponto que ainda está obscuro está relacionado com a anisotropia (e o deslocamento) encontrada para o valor- g para todas as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ com concentrações no estado metálico ($x_{\text{Gd}} \gtrsim 0.2\%$ e $x_{\text{Eu}} \gtrsim 15\%$). Propositamente este fato não foi muito explorado ao longo deste capítulo, pelo motivo de que ainda não se compreende bem o problema. Experimentos preliminares de RPE em um terceiro plano de rotação (plano basal (001)) foram realizados, em diferentes bandas de frequência, na tentativa de esclarecer nossas observações. O que podemos afirmar neste momento é que a anisotropia encontrada para o fator- g tem, sem dúvida, uma origem diferente daquela encontrada para ΔH . A falta de sistemática com relação aos diferentes planos de rotação, não correspondendo com a simetria cúbica do cristal, nos permite esta conclusão.

Capítulo 4

Conclusões Gerais

Esta tese foi baseada, essencialmente, na utilização da técnica espectroscópica de RPE para realisar a investigação inédita de dois sistemas distintos: MgB_2 e CaB_6 . Técnicas complementares como $M(T, H)$, $C_p(T, H)$ e $\rho(T, H, \theta)$ deram grande suporte na caracterização das amostras e nas interpretações dos resultados presentes neste texto.

A investigação do composto MgB_2 está baseada no estudo de um supercondutor do tipo II, em seu estado normal e supercondutor, através da observação de elétrons de condução como sonda magnética para a técnica de RPE. Através da ressonância dos elétrons de condução foi possível, pela primeira vez, investigar o estado misto deste supercondutor por RPE, e mostrar os efeitos da distribuição de campo magnético interno (DCMI) devido a rede de vórtices. As temperaturas de desancoramento dos vórtices, $T_p(\nu)$, foram obtidas para duas frequências diferentes (bandas S e X). Elas determinam o ponto de mudança, separando os regimes de movimento viscoso dos vórtices do regime de aprisionamento dos mesmos. Dos dados de CESR, juntamente com resultados de medidas de susceptibilidade $\chi(T, H)$, foi possível estabelecer um diagrama de fases supercondutor para a região de baixos campos magnéticos para nossa amostra estequiométrica de MgB_2 . Além disso, este estudo nos permitiu encontrar uma maior T_p para a amostra $\text{Mg}_{0.85}\text{B}_2$, mostrando que a introdução de defeitos, através de vacâncias de Mg, de fato resulta em uma maior quantidade de centros de aprisionamento de vórtices no estado misto, ocasionando um aumento em T_p .

Em resumo, nossos resultados de CESR proporcionam também mais uma evidência favorável a segregação de fases encontrada em amostras policristalinas de $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($x \neq 0$), previamente reportada por Sharma e colaboradores [39].

Enquanto isso, a investigação inédita em $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ através de experimentos de RPE dá ênfase a habilidade das impurezas magnéticas ($R = \text{Gd}^{3+}$, Eu^{2+}) modificarem as propriedades magnéticas e eletrônicas deste material semiconductor de *gap* pequeno, utilizando diferentes frequências de microondas (bandas S, X e Q).

Os resultados obtidos no decorrer desta tese sustentam o desenvolvimento de novos experimentos os quais tentam explicar efeitos de campo cristalino cúbico no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ com $R = \text{Gd}^{3+}$ e

Eu^{2+} . Também, a existência de pólarons magnéticos no composto EuB_6 encontra suporte em nossos resultados de RPE e $\rho(T, H)$, além de verificarmos, pela primeira vez, efeitos da superfície de Fermi de um material, via mecanismo de espalhamento de spin eletrônico (SFS), revelados pela largura de linha ΔH de RPE, correlacionado com a magneto-resistência, obtidos em vários planos de rotação do cristal.

Finalmente, mostramos que uma rede percolativa é alcançada a medida que atinge-se um nível suficiente de estados no meio do *gap* semiconductor de CaB_6 , formando assim uma banda de impurezas. Este nível é responsável por gerar a difusão nestes materiais, e ele é diferente para cada tipo de impureza magnética, dependendo drasticamente do efeito da dopagem efetiva de cada íon (Gd^{3+} ou Eu^{2+}) utilizado como dopagem. Em outras palavras, o estado percolativo das impurezas localizadas é atingido para concentrações da ordem de 0.2-0.3% para o caso da dopagem de Gd^{3+} , mas no entanto, é necessário um nível de concentração muito mais alto para o caso de Eu^{2+} , isto é, acima de 15%. Certamente esta diferença está relacionada ao efeito da dopagem do elétron extra que Gd^{3+} entrega ao sistema quando substitui um cátion Ca^{2+} .

Por fim, gostaríamos de enfatizar a fundamental importância que a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica teve sobre o presente estudo. O poder de revelar, desde efeitos (DCMI) gerados pela rede de vórtices no estado misto de um composto supercondutor (tipo II), até efeitos de campo cristalino cúbico e de superfície de Fermi, merece destaque. Além disso, ela mostra-se eficaz na determinação de diferentes fases no material, muitas vezes difícil de serem observadas por outras técnicas macroscópicas como por exemplo magnetização.

Apêndice A

Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) apresentadas nesta tese foram realizadas utilizando um espectrômetro de onda contínua (cw) da marca Bruker-Elexsys (1998), com um eletro-ímã de até 20 kOe e quatro distintas frequências de microondas.

O espectrômetro é equipado com uma cavidade retangular TE_{102} para o caso de frequências emitidas em 9.4 GHz (banda-X) e uma cavidade cilíndrica TE_{011} (*flexline* comercial) para os casos de 1 GHz (banda-L), 4 GHz (banda-S) e 34 GHz (banda-Q). [119, 120]

O equipamento utiliza um controlador de temperatura de fluxo de gás hélio da marca Oxford, que por sua vez, se utiliza de uma bomba de vácuo mecânica e de outra turbo-molecular para que o criostato de quartzo (e portanto a amostra em seu interior) possa atingir temperaturas entre 1.9 K a 300 K. Para medidas acima da temperatura ambiente, pode-se utilizar um sistema de temperatura de fluxo de nitrogênio o qual atinge temperaturas num intervalo de ~ 100 K à 650 K.

Durante as medidas, o campo magnético foi calibrado com uma sonda NMR (*NMR Gaussmeter*). Em todos os casos, a homogeneidade do campo magnético foi sempre melhor que 0.02 Gauss/cm³.

As amostras foram introduzidas em tubos de quartzo de alta pureza. mergulhadas em parafina fundida, também de alta pureza.

Um esquema de funcionamento de um espectrômetro esta mostrado na Figura A.1.

O princípio de funcionamento de um espectrômetro de RPE é dado, fundamentalmente, pela detecção da potência de microonda absorvida em função do campo magnético H_0 , resumido basicamente pela forma com que se dá esta detecção de absorção de microonda.

Uma radiação de microonda é gerada por uma fonte (A.1-A) a qual apresenta uma frequência bem definida. Depois de atenuada (A.1-B), é levada até uma cavidade ressonante metálica (A.1-D), dentro da qual está localizada a amostra. A microonda refletida é então conduzida até um cristal detector (diodo) (A.1-E).

A partir de então, temos um sinal que pode fornecer uma função $P(H)$ desde que utilizemos uma frequência fixa, e variemos o campo estacionário, partindo-se de campo zero e crescendo linearmente.

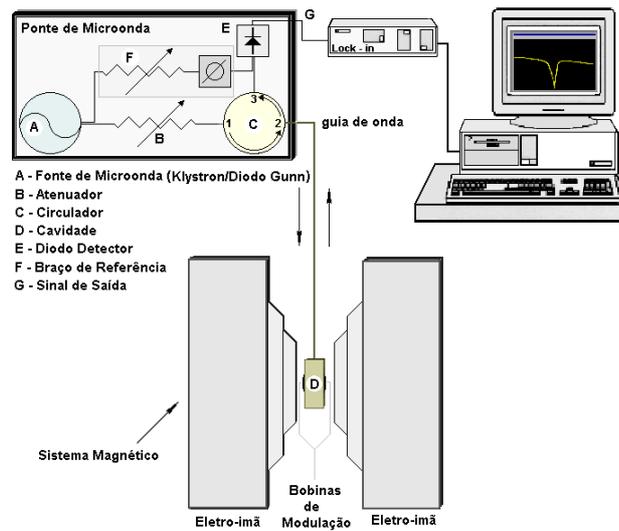


Figura A.1: Típico espectrômetro de RPE

A radiação é então direcionada por um circulador (A.1-C) para a cavidade ressonante, a qual mantém as microondas em estado estacionário. Através da impedância correta (ajustada através da abertura da íris) entre a cavidade e a guia de onda, não existe absorção de radiação fora do regime de ressonância. Este regime é alcançado quando, através da variação do campo magnético aplicado, a separação dos estados quânticos (normalmente o estado fundamental) com a regra de seleção $\Delta M = 1$ tem o mesmo valor que a energia da microonda estacionária, sendo então absorvida pela amostra.

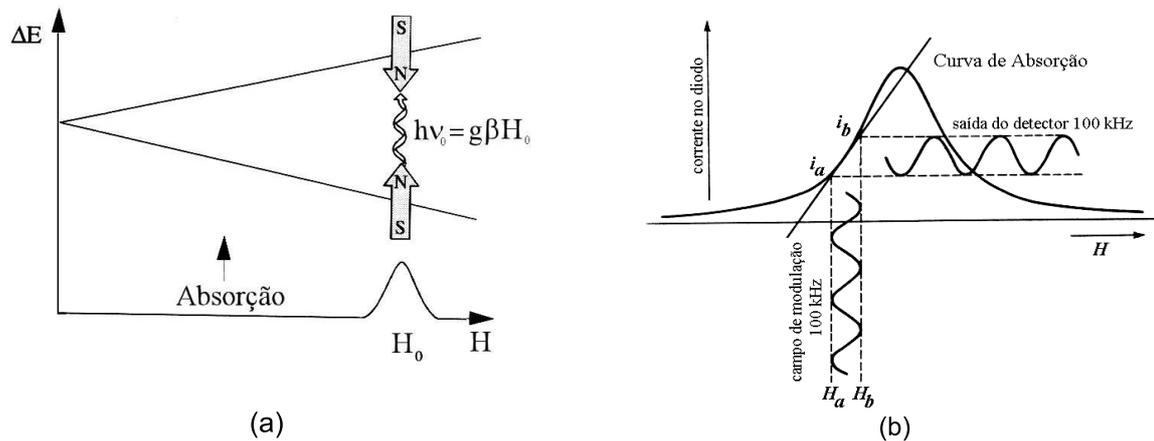


Figura A.2: a) Separação dos estados por efeito Zeeman e representação do regime de ressonância. A condição para ressonância é então dada por $\Delta E = h\nu_0 = g\beta H_0$ onde g é o fator de separação espectroscópica (FSE), β é o magneton de Bohr, ν_0 é a frequência na qual ocorre RPE e H_0 é o campo de ressonância; b) Detecção de sinal ac da absorção de microondas.

A microonda refletida da cavidade por sua vez será dirigida somente para o detector não sendo

possível retornar a fonte de microonda. O sinal detectado é pré-amplificado e enviado a unidade de modulação, através de um sistema seletor que processa o sinal, convertendo-o numa diferença de potencial (dc) a qual é conectada ao eixo y do registrador ou enviada para uma saída em um terminal de computador. E é assim registrada a derivada da absorção.

Uma vez obtido o espectro de ressonância, pode-se de imediato extrair o valor de separação espectroscópica (FSE) entre os estados, ou seja, o valor- g . Para sistemas eletrônicos, a quantidade g é definida como:

$$g\mu_B \equiv -\gamma\hbar \quad (\text{A.1})$$

Para o spin do elétron, $g = 2.0023$, e usualmente tomado como 2.00. Já para um átomo livre, o fator- g é dado pela equação de Landé (A.2),

$$g_J \cong \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right) \quad (\text{A.2})$$

Usualmente, é através deste valor- g (FSE) que definimos experimentalmente a posição da linha de RPE, ou seja, através de uma função basicamente da razão da frequência pelo campo magnético na condição de ressonância.

Em princípio, a condição de ressonância é válida para qualquer frequência. No entanto, existem alguns fatores que limitam a escolha da frequência de radiação. Um deles é a sensibilidade; esta condição requer que a frequência seja tão alta quanto possível, uma vez que a sensibilidade de um espectrômetro de RPE aumenta aproximadamente com o quadrado da frequência (ν^2).

Cabe mencionar três fatores que impõem um limite na frequência de microonda aplicada:

- i. O tamanho da amostra; em altas frequências (~ 30 a 40 GHz), as dimensões da cavidade ressonante são da ordem de poucos milímetros limitando o volume da amostra a ser utilizado (~ 0.02 cm³), apesar da alta sensibilidade por unidade de volume.
- ii. Altas frequências requerem altos e homogêneos campos magnéticos sobre o volume da amostra. Com eletro-ímãs convencionais, campos magnéticos homogêneos suficientemente maiores que 25.000 G são difíceis de serem produzidos.
- iii. Para amostras aquosas, absorções dielétricas comprometem a sensibilidade com o aumento da frequência.

Estes e outros fatores têm resultado na escolha de cerca de 9.4 GHz como frequência de trabalho da maioria dos espectrômetros comerciais. Radiação nesta frequência é propagada na tão chamada guia de onda de banda-X (8.2 GHz $\lesssim \nu \lesssim 12.4$ GHz).

Para monocristais e amostras com baixa perda dielétrica, é muito útil trabalhar em cerca de 34 GHz, referindo-se a banda-Q (33 GHz $\lesssim \nu \lesssim 50$ GHz). Então, a banda-Q é geralmente tomada como um conveniente limite superior para a maioria das propostas onde altas frequências têm sido utilizadas.

Apêndice B

Forma de linha de RPE

Ressonância Paramagnética Eletrônica apresenta como resultado da absorção de microondas (componente imaginária da susceptibilidade magnética dinâmica, χ'') uma forma de linha usualmente Lorentziana, ou seja, uma linha simétrica encontrada em geral em materiais isolantes (ver Figura B.1 e B.2.a). [121–123] No entanto, quando em meios metálicos, o sinal de RPE é obtido não somente pelo modo de absorção de microondas mas sim pela mistura deste modo (χ'') com o modo de dispersão (componente real da susceptibilidade magnética dinâmica, χ' - em fase com o campo oscilante externo) (ver Figura B.1 e B.2.b).

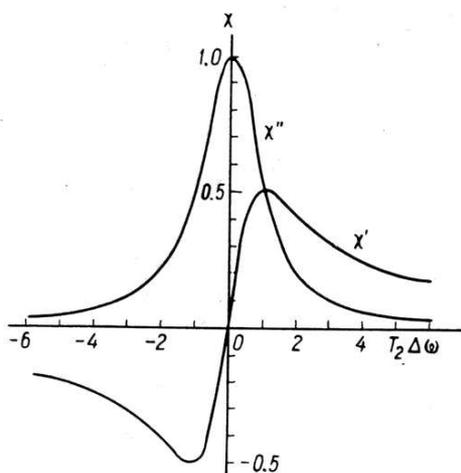


Figura B.1: Partes real e imaginária da susceptibilidade complexa $\chi = \chi' + i\chi''$ em função da frequência, para uma forma geral de linha Lorentziana. [2]

Nesta situação obtém-se uma forma de linha assimétrica conhecida como Dysoniana, termo proveniente do nome F. J. Dyson o qual desenvolveu a teoria. [124–126] Os principais parâmetros na teoria de Dyson são:

- i) T_D = tempo de difusão do elétron através do *skin depth* ($\delta = \sqrt{\rho/\pi\mu_0\nu}$);
- ii) T_2 = tempo de relaxação do spin eletrônico (para metais, $T_2 \cong T_1$);

iii) T_T = tempo que o elétron leva para atravessar a amostra.

O caso mais simples a ser tratado é quando $T_T \ll T_D$, ou seja, um filme (ou partícula) cuja espessura é menor em comparação ao *skin depth* ($d \lesssim \delta$). Como esperado, este resultado é inteiramente independente de difusão e RPE resulta em uma forma de linha Lorentziana simétrica ($\frac{A}{B} = 1$) como já mencionado.

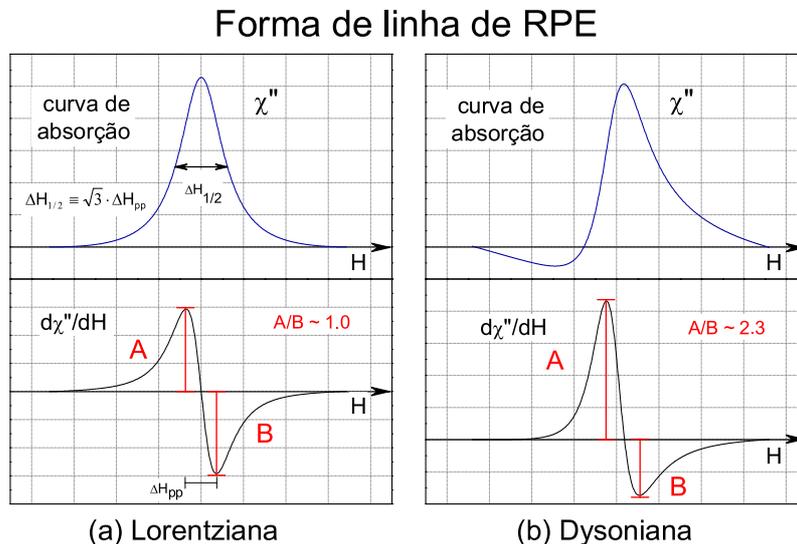


Figura B.2: (a) Forma de linha Lorentziana (meio isolante) e, (b) Dysoniana (meio metálico) para espectros de RPE

O caso mais particular é quando $T_T \gg T_D$ e $T_T \gg T_2$. Esta condição é sempre satisfeita para amostras suficientemente espessas onde a espessura da amostra d é maior ou comparável ao comprimento de penetração de microonda ($d \gtrsim \delta$) e o tempo de relaxação spin-rede (T_1) tem seu valor muito próximo ao tempo de relaxação spin-spin (T_2). [125] Nesta situação, o sinal de RPE é dado por uma curva de absorção modificada devido ao meio apresentar caráter metálico. Esta modificada curva de absorção é então dada pela mistura da curva de absorção (χ'') com a curva de dispersão (χ') de uma forma de linha Lorentziana. O modo de dispersão χ' corresponde à variações em frequência enquanto o modo de absorção χ'' corresponde à mudanças no fator de qualidade Q da cavidade ($Q = \frac{2\pi(\text{energia de microonda armazenada na cavidade})}{\text{energia dissipada por ciclo}} = \frac{\nu_0}{\Delta\nu}$) quando se faz uma varredura através da condição de ressonância. Na Figura B.2b está mostrada a modificada curva de absorção com sua respectiva forma de linha de RPE (lembrando que a técnica de RPE extrai a derivada da curva de absorção de microondas). Dentro do formalismo da teoria de Dyson, esta forma de linha é observada quando a razão $T_D/T_2 \rightarrow \infty$.

Devemos mencionar que o valor da razão A/B (ver Figura B.2) observado experimentalmente deve sempre ser tomado como uma conclusiva evidência de que a absorção é devido a elétrons que difundem no material. Por uma cuidadosa determinação desta razão pode-se até mesmo obter o tempo de difusão dos elétrons.

Apêndice C

Amostras Padrão e Número de Spins obtidos por RPE

Na prática, o número de spins (centros paramagnéticos ativos à ressonância) em uma amostra é usualmente determinado comparando a amostra em estudo com uma amostra padrão. Normalmente esta comparação é feita através de espectros de RPE obtidos em um mesmo espectrômetro garantindo que as condições experimentais sejam idênticas para ambas amostras.

Uma das amostras mais conhecida e utilizada para calibração é α' , α -diphenyl- β -picryl hydrazil (DPPH). Ela tem sido usada em estado sólido como um fator-g padrão ($g = 2.0036 \pm 0.0003$). Tem sido aplicada também como uma intensidade padrão uma vez que não satura facilmente.

Muitas outras amostras padrões também têm sido propostas. [124] Pitch em KCl tem surgido como um padrão devido seus radicais paramagnéticos de vida longa e sua baixa perda dielétrica. O pitch é adicionado ao pó de KCl e dessa forma mecanicamente misturado para obter uma amostra homogênea. Após misturada, a amostra é aquecida, bombeada e selada a vácuo. Geralmente é preparada em duas diferentes concentrações: [120]

i) *Strong-pitch*: a qual é 0.11% pitch em KCl: $N_{spins} = 4.55 \times 10^{15}$ spins/cm.

ii) *Weak-pitch*: a qual é 0.0003% pitch em KCl: $N_{spins} = 1.24 \times 10^{13}$ spins/cm.

Tanto o *strong-pitch* quanto o *weak-pitch* possuem spin $\frac{1}{2}$ e valor-g igual a 2.0028.

Geralmente se utiliza como amostra padrão para a calibração do número de spins o *strong-pitch* uma vez que a intensidade de sua linha de RPE é, muitas vezes, comparável a da amostra estudada.

Com isso, e com base na Equação C.1 onde fundamentalmente diz que as intensidades das linhas são proporcionais as suas respectivas susceptibilidades, obtemos a expressão que nos possibilita estabelecer a comparação entre ambas amostras: estudada e padrão. Então, sendo

$$\frac{I_A}{I_B} \propto \frac{\chi_A}{\chi_B} \quad (C.1)$$

teremos:

$$\frac{I_A}{I_B} = \left\{ \frac{N_{spins}^A}{N_{spins}^B} \left(\frac{g_A}{g_B} \right)^2 \left[\frac{S_A(S_A + 1)}{S_B(S_B + 1)} \right] \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \right\} \quad (C.2)$$

onde I é a intensidade da curva de ressonância, N_{spins} é o número de spins presente na amostra, g é o fator de separação espectroscópico (FSE) da amostra, S o momento angular intrínseco dos elétrons e T a temperatura.

Note que a expressão acima nos permite normalizar alguns fatores como por exemplo o spin (S_i) ou mesmo a temperatura.

Seguindo este procedimento, pode-se então determinar o valor absoluto dos centros paramagnéticos ativos em RPE e conseqüentemente a concentração, uma vez que:

$$N^{\circ} \text{ ions} = N_{Avog} \cdot (N^{\circ} \text{ de mols}) \cdot N_{spins} \quad (C.3)$$

onde $N^{\circ} \text{ de mols} \equiv n = \frac{m}{PM}$ e $N_{Avog} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mols}^{-1}$.

Apêndice D

Campo Cristalino em íons de estado fundamental S

Hoje em dia admite-se a idéia de que os efeitos de Campo Cristalino (CC) em um íon de estado S é um mecanismo de ordem superior onde o CC separa os multipletos excitados J das terras raras (R) e, o acoplamento spin-órbita (SO) mistura estes níveis no estado fundamental S .

Este mecanismo leva a observação da estrutura fina no espectro de RPE de materiais isolantes, semicondutores ou mesmo metálicos com a presença de impurezas diluídas, por exemplo, de Eu^{2+} e Gd^{3+} .

Em sistemas cúbicos, um interessante comportamento é sistematicamente observado para o parâmetro de CC de quarta ordem b_4 :

- $b_4 < 0$ em materiais isolantes e semicondutores
- $b_4 > 0$ em metais

A seguir apresentamos algumas equações para deixar mais claro como tratamos o problema relacionado a efeitos de CC em simetria cúbica e com isso, pretendemos elucidar a procedência dos termos e parâmetros envolvidos neste formalismo.

Sabe-se que o Campo Cristalino (CC) no formalismo de cargas pontuais (PCM) pode ser expresso através de um potencial eletrostático da seguinte maneira:

Um potencial eletrostático $V(r, \theta, \phi)$ no ponto (r, θ, ϕ) devido as cargas q_j em R_j é dado por:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|R_j - r|} \quad (\text{D.1})$$

onde q_j é definido com sendo a carga no j -ésimo íon a uma distância R_j da origem.

Agora, se o íon magnético possui carga q_i em (r_i, θ_i, ϕ_i) , a energia potencial devido ao CC pode ser escrita como:

$$W_{cc} = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|(R_j - r_i)|} \quad (\text{D.2})$$

Convenientemente, podemos escrever o potencial $V(r, \theta, \phi)$ em termos de harmônicos esféricos, o qual assume a forma:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j q_j \sum_n \frac{r^n}{R_j^{(n+1)}} \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta, \phi) \quad (\text{D.3})$$

Verifica-se então que os únicos termos não nulos na equação D.3, considerando o caso de simetria cúbica, vão ser:

$$V(r, \theta, \phi) \propto \vartheta(Y_0^0) + \vartheta(Y_4^0) + \vartheta(Y_4^4) + \vartheta(Y_6^0) + \vartheta(Y_6^4) \quad (\text{D.4})$$

Se agora aplicamos o Teorema de *Wigner-Eckart*, teremos após alguma manipulação algébrica:

$$W_{cc} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (\text{D.5})$$

onde O_i^j são operadores equivalentes de Stevens, os quais são dependentes dos operadores J , J_z , J_+ e J_- e, B_k são parâmetros que dependem de $1/R_j^{k+1}$.

Portanto, a Hamiltoniana de Spin é dada por:

$$H = g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (\text{D.6})$$

onde o primeiro termo deve-se ao efeito Zeeman e o segundo e terceiro, aos termos de 4^a e 6^a ordem de CC cúbico, respectivamente.

Os parâmetros de CC de quarta e sexta ordem são definidos por $B_4 = b_4/60$ e $B_6 = b_6/1260$, e a Hamiltoniana de Spin fica então:

$$H = g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \frac{b_4}{60}(O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{b_6}{1260}(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (\text{D.7})$$

Experimentalmente, o que se obtém para o caso de um íon de estado fundamental $^8S_{7/2}$ como Gd^{3+} e Eu^{2+} , é um espectro de RPE resolvido, ou em outras palavras, é observado 7 ressonâncias separadas em um único espectro de acordo com a regra de seleção $\Delta M \pm 1$ e com intensidades características. A separação (ou distância em campo magnético) entre as ressonâncias das extremidades (transições $-7/2 \leftrightarrow -5/2$ e $7/2 \leftrightarrow 5/2$) será definida de acordo com o parâmetro de CC cúbico de 4^a ordem.

Algumas vezes é possível também observar linhas hiperfinas devido a interação do spin eletrônico com o spin nuclear, como ocorre para o caso do Eu^{2+} ($I = 5/2$) em CaB_6 (isótopos ^{151}Eu e ^{153}Eu).

O esquema da Figura D.1 mostra um fictício diagrama de energia para um íon de estado fundamental $^8S_{7/2}$. O espectro de RPE mostrado na parte inferior da Figura D.1 é correspondente a impurezas diluídas de Gd^{3+} em CaB_6 para o campo magnético $H \parallel [001]$.

O sinal do parâmetro b_4 é experimentalmente obtido através da análise das intensidades das transições de mais altos m em baixa temperatura, ou seja:

$$b_4 > 0 : \text{int. } (7/2 \leftrightarrow 5/2) > \text{int. } (-7/2 \leftrightarrow -5/2)$$

$$b_4 < 0 : \text{int. } (7/2 \leftrightarrow 5/2) < \text{int. } (-7/2 \leftrightarrow -5/2)$$

Este procedimento fica óbvio na Figura D.2, onde apresentamos a diferença evidente entre as

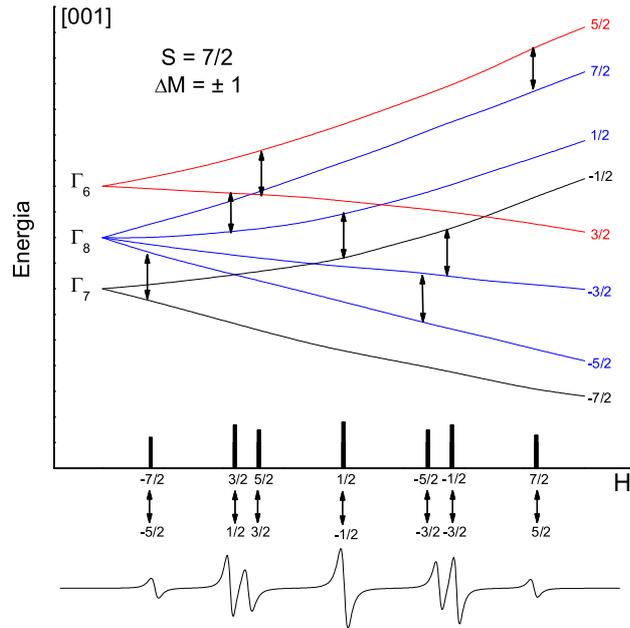
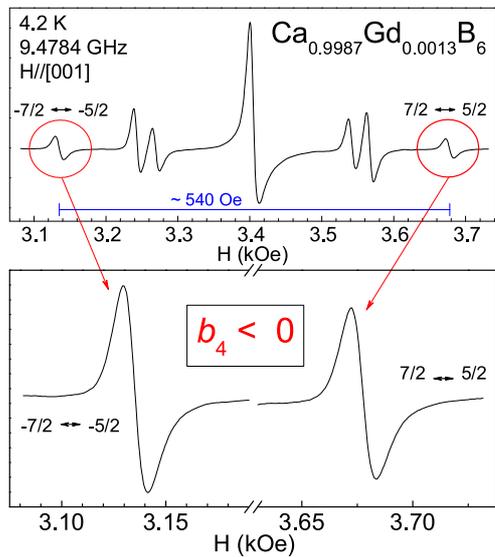


Figura D.1: Diagrama de Níveis de Energia para um íon $4f^7$, $S = 7/2$.

ressonâncias das extremidades do espectro confirmando um sinal negativo para o caso de uma vizinhança do íon "espião" de caráter isolante. Se agora, tomamos a diferença em campo magnético entre estas duas ressonâncias, podemos relacioná-la com o parâmetro de 4ª ordem como mostrado na tabela da Figura D.2, desprezando o parâmetro de 6ª ordem b_6 , uma vez que ele assume valores geralmente muito pequenos.



Transição	Posição	Intensidade
+7/2 ↔ +5/2	$g\beta H + 20pb_4 + 6qb_6$	7
+5/2 ↔ +3/2	$g\beta H - 10pb_4 - 14qb_6$	12
+3/2 ↔ +1/2	$g\beta H - 12pb_4 + 14qb_6$	15
+1/2 ↔ -1/2	$g\beta H$	16
-1/2 ↔ -3/2	$g\beta H + 12pb_4 - 14qb_6$	15
-3/2 ↔ -5/2	$g\beta H + 12pb_4 + 14qb_6$	12
-5/2 ↔ -7/2	$g\beta H - 20pb_4 - 6qb_6$	7

Para H//[001] → $p = 1$

$$\text{logo, } 40 b_4 = 540 \text{ Oe}$$

$$b_4 = -13.5 \text{ Oe}$$

Figura D.2: a) Diferença entre as intensidades das ressonâncias das extremidades do espectro com separação de CC cúbico, neste caso para o íon de Gd^{3+} ; b) Tabela: Transições ($\Delta M \pm 1$) e intensidades relativas para um íon $4f^7$, $S = 7/2$ num CC cúbico para forte campo magnético aplicado ($g\mu_B H \gg b_4, b_6$) [3].

Fazendo isso, podemos ver que, para $H \parallel [001]$ onde a função angular $p = 1$, $40b_4 = 540 \text{ Oe}$, $\therefore b_4 \simeq -13.5 \text{ Oe}$.

É seguindo este procedimento que podemos obter, experimentalmente, o valor e o sinal do parâmetro de CC de 4^a . No entanto, um tratamento utilizando ajustes diagonalizando a matriz devido a Hamiltoniana de Spin da equação D.7, para cada diferente ângulo de rotação, pode oferecer valores mais confiáveis dos parâmetros de CC cúbico em questão, como também do valor- g .

Apêndice E

Espalhamento de Spin Eletrônico (*Spin-Flip Scattering*)

Com o auxílio de algumas equações, iremos mostrar a relação existente entre ΔH (e o deslocamento do valor- g , Δg), e o formalismo devido ao mecanismo de *Spin-Flip Scattering* (SFS).

Considerando um sistema (meio metálico) onde os elétrons de condução estão magneticamente polarizados pela presença de um momento magnético local, estes efeitos de polarização são atribuídos a um acoplamento de troca entre o momento localizado e os estados de Bloch k e k' .

Então, a Hamiltoniana tem a forma:

$$H = -J(k, k') \left[\left(a_{k+}^\dagger a_{k+} - a_{k-}^\dagger a_{k-} \right) S_z + a_{k+}^\dagger a_{k-} S^- + a_{k-}^\dagger a_{k+} S^+ \right] \quad (\text{E.1})$$

onde $a_{k\pm}^\dagger$ e $a_{k\pm}$ são operadores de criação e aniquilação para estados de Bloch φ_k , com vetor de onda k e spin (+) ou (-), S são os operadores de spin do momento local e $J(k, k')$ é o parâmetro de acoplamento de troca entre os momentos localizados e os elétrons de condução.

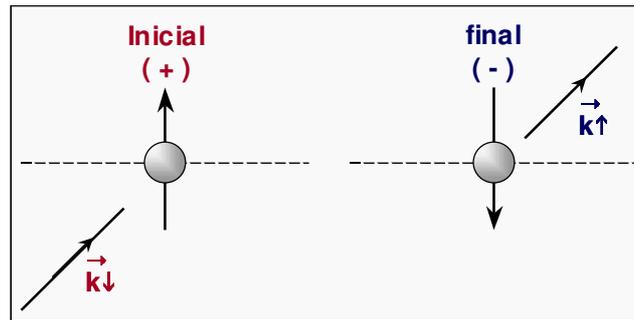


Figura E.1: Esquema do espalhamento de spin eletrônico (SFS) através da troca de momento entre os elétrons de condução e os spins $4f^7$ do Eu^{2+} .

O deslocamento do fator- g , Δg , e o alargamento térmico, ΔH , são dois observáveis cujas magnitudes estão diretamente relacionadas com a interação de troca. Seguindo o formalismo de Watson, Freeman e

Koide [116,127], escrevemos o acoplamento de troca efetivo através de uma expansão de ondas parciais:

$$J(k, k') = \sum_L (2L + 1) P_L(\cos \theta) J^{(L)}(|k|, |k'|) \quad (\text{E.2})$$

onde θ é o ângulo entre k e k' , e $J^{(L)}(|k|, |k'|)$ (interação de troca associada com a onda parcial L) depende somente da magnitude de k e k' .

É imediato verificar que se k e k' pertencem a Superfície de Fermi:

$$J^{(L)}(|k|, |k'|) = J^{(L)}(|q|) \quad , \quad k' = k + q \quad , \quad |q| = k_F \sqrt{2(1 - \cos \theta)} \quad (\text{E.3})$$

Em termos deste formalismo, o deslocamento do valor- g é dado por:

$$\Delta g = J(k = k') \eta(E_F) \quad k' = k + q \quad \rightarrow \quad q = 0 \quad \therefore \theta = 0 \quad (\text{E.4})$$

uma vez que $|k|, |k'| = k_F$ e $\eta(E_F)$ é a densidade de elétrons de condução de estados na superfície de Fermi.

Onde temos então,

$$\Delta g = J(0) \eta(E_F) \quad (\text{E.5})$$

$$\therefore \Delta g = (J^{(0)} + 3J^{(1)} + 5J^{(2)} + 7J^{(3)}) \eta(E_F) \quad (\text{E.6})$$

A largura de linha, ΔH , é dada por:

$$\Delta H = \frac{\pi}{g\mu_B} \langle J^2 \rangle \eta^2 k_B T \quad (\text{E.7})$$

$$\therefore \Delta H = \frac{\pi}{g\mu_B} \left([J^{(0)}]^2 + 3 [J^{(1)}]^2 + 5 [J^{(2)}]^2 + 7 [J^{(3)}]^2 \right) \eta^2 k_B T \quad (\text{E.8})$$

Fica demonstrado que ΔH e Δg são grandezas relacionadas diretamente com a constante de troca J quando o principal mecanismo de relaxação vem do espalhamento de spin eletrônico (SFS). A relaxação representada por ΔH vem da troca de momento entre os elétrons $4f$ e os de condução e , a criação de um campo interno quando não ocorre a transferência de momento é revelado no deslocamento do valor- g , Δg .

Apêndice F

Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização para obtenção das curvas de susceptibilidade $\chi(T)$ foram feitas utilizando um magnetômetro MPMS-5 (*Magnetic Property Measurement System*) da Quantum Design, a qual utiliza um sensor *dc* do tipo SQUID (*Spectrometer Quantum Interference Device*). O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de -5 T a 5 T com um sistema de controle de temperatura de alta-performance que permite medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de 1.9 a 800 K.

As amostras foram colocadas dentro de uma cápsula plástica e introduzidas no interior de um tubo plástico (canudo). Por meio de uma vareta de fibra de carbono, introduzimos as amostras dentro do magneto supercondutor. As medidas foram usualmente realizadas com a opção RSO (Reciprocating Sample Option). Quando se faz uma medida RSO, a amostra é movida senoidalmente por uma região da bobina detectora e os dados de saída resultantes do SQUID são analisados para obter o momento magnético da amostra. Esta técnica tem duas vantagens distintas:

- i. Devido a amostra não parar em cada posição para a leitura, os dados podem ser obtidos mais rápido comparativamente ao método DC padrão. As leituras de voltagem do SQUID são tomadas enquanto a amostra move através das bobinas.
- ii. A técnica de lock-in utilizando um processador de sinal digital (DSP) reduz a contribuição de ruídos de baixa frequência para a medida.

O resultado é uma medida com sensibilidade em torno 5×10^{-9} emu [128]. Com a opção RSO, pode-se realizar a medida em duas posições distintas (centro ou máxima inclinação) da curva de resposta do SQUID (voltagem do SQUID vs. posição). Com a posição de medida no centro, a amostra é oscilada em torno do centro das bobinas detectoras. Já para a posição de medida na região de máxima inclinação, a amostra é oscilada em torno de uma posição acima do centro das bobinas detectoras (ponto de inflexão) sendo esta a parte mais linear da curva de resposta do SQUID. (Ver Figura F.1). Para as medidas que foram realizadas na posição do centro, sempre utilizamos 1 Hz como amplitude de modulação e 3-4 cm de varredura em torno da amostra. Já para as medidas na região de máxima inclinação (*max. slope*), utilizamos 0.2-0.5 Hz como amplitude de modulação e 1 cm de varredura.

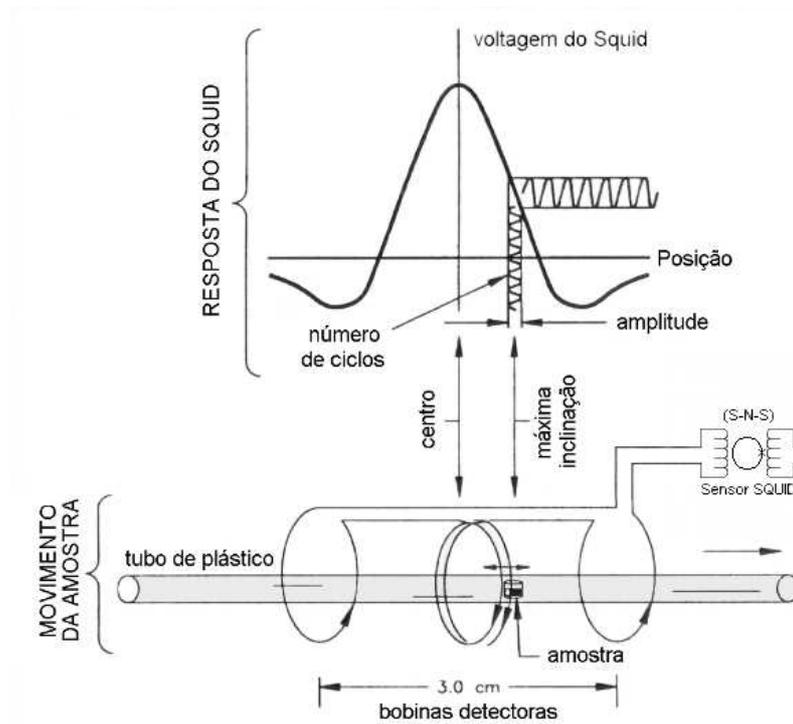


Figura F.1: Esquema do sistema de detecção do magnetômetro SQUID (modo RSO). Observe a típica curva de tensão x posição da amostra.

As bobinas coletoras ("pick up coils") que compõem o sistema de detecção SQUID estão acopladas ao circuito sensor por meio de um transformador de fluxo. O circuito sensor é composto por um laço contendo uma junção *Josephson* (S-N-S) que é acoplado a uma fonte de VHF, às bobinas de coleta e a um amplificador de sinal especial. O processo normal de medida usado consiste basicamente de posicionar a amostra abaixo das bobinas detectoras, fazendo com que ela atravesse todo o percurso das bobinas enquanto o sinal de saída do detector SQUID é medido. Na posição inicial, a amostra deve estar posicionada suficientemente afastada das bobinas de detecção tal que o SQUID não detecta o momento da amostra. A amostra é então tipicamente medida movendo repetidamente alguma distância e lendo a voltagem do detector SQUID. Se a voltagem do SQUID é lida em um número grande de pontos, ela pode ser graficada como função da posição da amostra como mostrado na Figura F.1.

Apêndice G

Medidas de Calor Específico

A medida de calor específico de sólidos pode fornecer consideráveis informações sobre a rede como também sobre as propriedades eletrônicas e magnéticas dos materiais. Uma medida deste tipo, particularmente quando realizadas em temperaturas bem abaixo da temperatura de Debye, experimenta diretamente os níveis de energia eletrônicos e magnéticos de um material permitindo comparações entre teoria e experimento. Enquanto medidas de transporte eletrônico, como resistividade, são substancialmente mais comuns, a conexão entre experimento e teoria não é sempre tão claro quanto em medidas de calor específico. Qualquer teoria relacionada a estatística da matéria envolve cálculos de densidade de estados e níveis de energia e estes, por sua vez, naturalmente levam a previsões de números relacionados ao calor específico.

A opção de calor específico utilizada nesta tese é uma das opções de uma plataforma PPMS-9 (*Physical Property Measurement System*) da Quantum Design (QD). O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de -9 T à 9 T com um sistema de controle de temperatura de alta-performance permitindo medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de 1.9 K à 350 K.

Esta opção mede o calor específico de um material em pressão constante $C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$ usando a técnica de relaxação térmica. Como utilizada em qualquer técnica que mede calor específico, a opção da QD controla o calor fornecido à amostra ou retirado da mesma enquanto monitora a mudança resultante na temperatura. Durante a medida, uma quantidade conhecida de calor é aplicada com potência constante durante um tempo fixo e então este período de aquecimento é seguido de um período de resfriamento de mesma duração.

Suporte (*puck*) e Montagem da Amostra

A amostra é montada sobre uma plataforma localizada no centro do suporte (*puck*), com seu lado mais plano voltado para baixo, utilizando-se de uma fina camada de graxa (Apiezon) a qual garante o requerido contato térmico.

O aquecedor e o termômetro estão localizados na parte de baixo da plataforma da amostra como mostrado na Figura G.1.

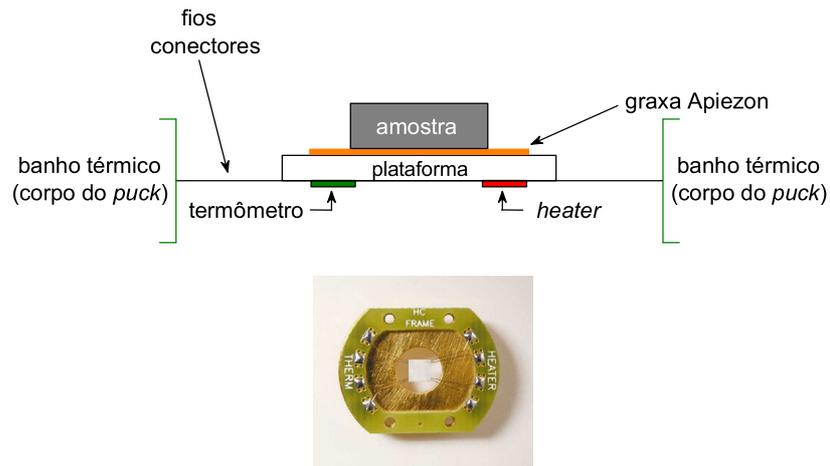


Figura G.1: Suporte de amostra e suas conexões térmicas para medidas de calor específico.

Oito delicados fios fazem a conexão do aquecedor e do termômetro e também fazem a conexão térmica além de darem suporte estrutural a plataforma da amostra.

Uma bomba turbo-molecular produz um vácuo suficiente para que a condutância térmica entre a plataforma e o banho térmico (*puck*) seja totalmente dominada pela condutância dos fios. Isto dá uma reproduzível conexão de calor ao banho térmico com uma constante de tempo grande o suficiente para que a plataforma e a amostra atinjam suficiente equilíbrio térmico durante a medida.

Apêndice H

Medidas de Resistividade Elétrica: Rotador Horizontal

As medidas de resistividade elétrica, $\rho(T, H, \theta)$, apresentadas nesta tese foram realizadas utilizando a opção de Transporte AC do PPMS-9 da *Quantum Design* juntamente com o rotador horizontal. O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de -9 T a 9 T. O sistema de controle de temperatura de alta-performance permite medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de 1.9 K à 350 K.

Esta opção utiliza-se de uma precisa fonte de corrente com resolução de $0.02 \mu\text{A}$ e corrente máxima de 2 A com a capacidade de fornecer corrente com frequência entre 1 Hz e 1 kHz. As medidas são tipicamente realizadas passando uma corrente conhecida através da amostra e medindo a queda de voltagem em uma dada direção. Esta opção é mais vantajosa que a opção DC uma vez que é possível eliminar o ruído dependente da frequência, possíveis deslocamentos DC e a indesejada "tendência" instrumental.

No suporte de amostra (*puck*), separadamente do rotador, são soldados os fios para os contatos da mesma. Este suporte está mostrado no detalhe da figura H.1. Em todas as medidas foi utilizado sempre a configuração de 4 pontas o que permite eliminar os efeitos da resistência dos contatos na medida da resistividade da amostra.

Para determinar a resistividade da amostra é necessário conhecer a distância entre os contatos de voltagem l e a área seccional da amostra por onde passa a corrente I . A resistividade ρ é então determinada por:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{A}{l} \quad (\text{H.1})$$

onde V é a queda de potencial medida e I é a corrente através da amostra. Na verdade o software da opção utilizada nos dá a Resistência linear ($R = \frac{V}{I}$) em Ω .

A amostra é fixada no suporte através de graxa Apiezon ou verniz GE, o que garante um bom contato térmico.

As medidas de resistividade elétrica presentes neste trabalho foram todas obtidas com a opção ACT, com corrente de 10 mA ($t = 2$ s) e frequência de 1 Hz. A variação angular foi realizada utilizando a opção com o rotador horizontal, o qual é capaz de realizar rotações entre -10 e 370 graus (com



Figura H.1: Suporte de amostra para medidas de transporte no PPMS.

incremento de até 0.0532 grau) através de um motor de passo de precisão. As posições de 0 e 360 graus denotam a orientação da amostra com sua face voltada para cima.

Apêndice I

Artigos decorrentes do tema desta Tese

Evolution from insulator ($x = 0.003$) to metal ($x = 1$) of the Eu^{2+} local environment in $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$

R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, P. Schlottmann, S. Nakatsuji, Z. Fisk, J. L. Sarrao, A. Bianchi
and S. B. Oseroff,
J. Appl. Phys. **041014R** (2004), no prelo.

Magnetic polaron and Fermi surface effects on the ESR Spin-Flip scattering of EuB_6 above $T_c \approx 15$ K.

R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, S. B. Oseroff, J. L. Sarrao, P. Schlottmann, Z. Fisk
Phys. B **354/1-4**, 326-330 (2004), no prelo.

Magnetic polaron and Fermi surface effects on the ESR Spin-Flip scattering of EuB_6

R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, S. B. Oseroff, J. L. Sarrao, P. Schlottmann, Z. Fisk
Phys. Rev. B **70**, 140401(R) (2004).

Evolution of the Eu^{2+} local environment in $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$

R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, S. B. Oseroff, J. L. Sarrao, S. Nakatsuji, A. Bianchi, P.
Schlottmann, Z. Fisk
J. Magn. Magn. Mat. **272-276**, Suppl. 1, e1659 (2004).

Electronic phase separation in $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ probed by CESR

R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, C. Rettori and S-W Cheong
Physica C, 2347 (2004).

Field Distribution and flux-line depinning in MgB_2

R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, Y. Kopelevich, N. O. Moreno, J. L. Sarrao
Phys. Rev. Lett. **89**, 087602-1 (2002).

Different Gd^{3+} sites in doped CaB_6 : an electron spin resonance study

R. R. Urbano, C. Rettori, G. E. Barberis, M. Torelli, A. Bianchi, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, A. Malinowski, M.
F. Hundley, J. L. Sarrao, S. B. Oseroff
Phys. Rev. B **65**, (R)180407 (2002).

ESR of different Gd^{3+} sites in CaB_6

R. R. Urbano, C. Rettori, G. E. Barberis, M. Torelli, A. Bianchi, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, A. Malinowski, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, S. B. Oseroff
Phys. B **320**, 419-422 (2002).

Referências Bibliográficas

- [1] P. C. Canfield et al. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2423 (2001).
- [2] L. A. Sorin e M. V. Vlasova. *Electron Spin Resonance of Paramagnetic Crystals*. Plenum Press (1973).
- [3] A. Abragam e B. Bleaney. *EPR of Transition Ions*. Clarendon Press Oxford (1970).
- [4] H. Kamerlingh Onnes. *Leiden, Comm.* **120** (1911).
- [5] W. Maissner e R. Ochsenfeld. *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [6] F. e H. London. *Proc. Roy. Soc. (London)* **149**, 71 (1935).
- [7] V. L. Ginzburg e L. D. Landau. *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
- [8] J. Bardeen, L. N. Cooper, e J. R. Schrieffer. *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [9] A. A. Abrikosov. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **32**, 1442 (1957). [Sov. Phys. JETP **5**, 1174 (1957)].
- [10] J. G. Bednorz e K. A. Müller. *Z. Phys.* **64**, 189 (1986).
- [11] D. R. Nelson. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1973 (1988).
- [12] G. Blatter et al. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1125 (1994).
- [13] M. P. A. Fisher. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1415 (1989).
- [14] T. Giamarchi e P. Le Doussal. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3408 (1996).
- [15] D. R. Nelson e V. M. Vinokur. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2398 (1992).
- [16] R. P. Huebener. *Magnetic Flux Structures in Superconductors*. Springer (1979).
- [17] D. Saint-James e G. Sarma. *Type II Superconductivity*. Pergamon Press (1969).
- [18] R. D. Parks. *Superconductivity (In Two Volumes)*. Marcel Dekker (1969).
- [19] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw Hill, Inc. New York (1996).
- [20] L. Ya. Vinnikov, J. Karpinski, S. M. Kasalov, J. Jun, J. Andereg, S. Bud´ko, e P. C. Canfield. *Phys. Rev. B* **67**, 092512 (2003).
- [21] J. Kortus et al. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4656 (2001).
- [22] O.F. deLima et al. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5974 (2001).
- [23] C. Buzea e T. Yamashita. *Superconductors, Science & Technology* **14**, 115 (2001).
- [24] C. Rettori, D. Davidov, P. Chaiken, e R. Orbach. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 437 (1973).
- [25] U. Engel, K. Baberschke, G. Koopman, S. Hufner, e M. Wilhelm. *Solid State Commun.* **12**, 977 (1973).

- [26] H. E. Alekseevski, I.A. Carifullin, B.I. Kochelaev, e E.G. Kharakhashyan. *JETP* **18**, 323 (1973).
- [27] D. Davidov. *Phys. Rev. B* **9**, 147 (1974).
- [28] R. Orbach. *Phys. Lett.* **47**, 281 (1974).
- [29] G. Lasher. *Phys. Rev.* **140**, 523 (1965).
- [30] W. Fite e A.G. Redfield. *Phys. Rev.* **162**, 358 (1962).
- [31] A.G. Redfield. *Phys. Rev.* **162**, 367 (1962).
- [32] T.W. Griswold, A. F. Kip, e C. Kittel. *Phys. Rev.* **88**, 88 (1952).
- [33] D.C. Vier e S. Schultz. *Phys. Lett.* **98**, 283 (1983).
- [34] K. Maki. *Phys. Rev. B* **8**, 191 (1973).
- [35] C. Tsallis. *Phys. Stat. Sol.* **79**, 451 (1977).
- [36] Y. Yafet. *Phys. Letters* **98**, 287 (1983).
- [37] N.M. Nemes et al. *Phys. Rev. B* **61**, 7118 (2000).
- [38] F. Simon et al. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 0470021 (2001).
- [39] P. A. Sharma, N. Hur, Y. Horibe, C. H. Chen, B. G. Kim, S. Guha, Marta Z. Cieplak, e S-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 167003 (2002).
- [40] J. Nagamatsu, N. Nagakawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, e J. Akimitsu. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [41] S.L. Bud'ko, G. Laperlot, C. Petrovic, C.E. Cunningham, N. Anderson, e P.C. Canfield. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1877 (2001).
- [42] G. Webb. *Phys. Rev.* **181**, 1127 (1969).
- [43] A. Abragam e B. Bleaney. *Solid State Physics*. Eds. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press), Vol. 14 N.Y. (1963).
- [44] A. Y. Liu, I. I. Mazin, e J. Kortus. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 087005 (2001).
- [45] A. Janossy e R. Chicault. *Physica C* **192**, 399 (1992).
- [46] E. H. Brandt. *Rep. Prog. Phys.* **58**, 1465 (1995).
- [47] R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, Y. Kopelevich, N. O. Moreno, e J. L. Sarrao. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 087602 (2002).
- [48] F. Bouquet et al. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 047001 (2001).
- [49] V. Likodimos e M. Pissas. *Phys. Rev. B* **65**, 172507 (2002).
- [50] S. Patnaik et al. *Superconductors, Science & Technology* **14**, 315 (2001).
- [51] F. Simon, A. Janossy, T Fehér, F. Murányi, S. Garaj, L. Forró, C. Petrovic, S. Bud'ko, R. A. Ribeiro, e P. C. Canfield. *cond-mat/0302620* (2003).
- [52] D. P. Young, D. Hall, M. E. Torelli, Z. Fisk, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, H. R. Ott, S. B. Oseroff, R. G. Goodrich, e R. Zysler. *Nature* **397**, 412 (1999).
- [53] M.E. Zhitomirsky, T.M. Rice, e V.I Anisimov. *Nature* **402**, 251 (1999).

- [54] H. J. Tromp, P. van Gelderen, P. J. Kelly, G. Brocks, e P. A. Bobbert. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 016401 (2001).
- [55] R. R. Urbano, C. Rettori, G. E. Barberis, M. Torelli, A. Bianchi, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, A. Malinowski, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, e S. B. Oseroff. *Phys. Rev. B* **65**, 180407 (2002).
- [56] P. Vonlanthen et al. *Phys. Rev. B* **62**, 10076 (2000).
- [57] D. Ceperley. *Nature (London)* **397**, 386 (1999).
- [58] G. Ortiz, M. Harris, e P. Ballone. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5317 (1999).
- [59] F. H. Zong, C. Lin, e D. M. Ceperley. *cond-mat/025339*.
- [60] B.I. Halperin e T.M. Rice. *Solid State Physics* **21**, 115 (1968).
- [61] L. Balents e C. M. Varma. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1264 (2000).
- [62] V. Barzykin e L.P. Gor'kov. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2207 (2000).
- [63] T. Jarlborg. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 186 (2000).
- [64] S. Murakami et al. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 126404 (2002).
- [65] A. Hasegawa e A. Yanase. *J. Phys. C* **12**, 5431 (1979).
- [66] S. Massidda, A. Continenza, T. M. de Pescale, e R. Z. Monnier. *Z. Phys. B* **102**, 83 (1997).
- [67] C. O. Rodriguez et al. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3903 (2000).
- [68] S. Souma, H. Komatsu, T. Takahashi, R. Kaji, T. Sasaki, Y. Yokoo, e J. Akimitsu. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 027202 (2003).
- [69] J. D. Denlinger, J. A. Clack, e J. W. Allen et al. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 157601 (2002).
- [70] T. Moriwaka et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 341 (2001).
- [71] R. Monnier et al. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 157204 (2001).
- [72] K. Giannio et al. *J. Phys. Condens. Matter.* **14**, 1035 (2002).
- [73] T. Terashima et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2423 (2000).
- [74] S. Kunii. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3789 (2000).
- [75] K. Matsubayashi, M. Maki, T. Tsuzuki, T. Nishioka, e N. K. Sato. *Nature (London)* **420**, 143 (2002).
- [76] M. C. Bennett, J. van Lierop, E. M. Berkeley, J. F. Mansfield, C. Henderson, M. C. Aranson, D. P. Young, A. Bianchi, Z. Fisk, F. Balakirev, e A. Lacerda. *Phys. Rev. B* **69**, 132407 (2004).
- [77] J. Etourneau e P. Hagenmuller. *Philos. Mag. B* **52**, 589 (1985).
- [78] L. Degiorgio, E. Felder, H.R. Ott, J.L. Sarrao, e Z. Fisk. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5134 (1997).
- [79] Jong-Soo Rhyee, B. K. Cho, e H-C Ri. *Phys. Rev. B* **67**, 125102 (2003).
- [80] S. Sullow, I. Prasad, M. C. Aranson, J. L. Sarrao, Z. Fisk, D. Hristova, A. H. Lacerda, M. F. Hundley, A. Vigliante, e D. Gibbs. *Phys. Rev. B* **57**, 5860 (1998).
- [81] S. Paschen, D. Pushin, M. Schlatter, P. Vonlanthen, H. R. Ott, D. P. Young, e Z. Fisk. *Phys. Rev. B* **61**, 4174 (2000).
- [82] M. C. Aranson, J. L. Sarrao, Z. Fisk, M. Whitton, e B. L. Brandt. *Phys. Rev. B* **59**, 4720 (1999).

- [83] R. G. Goodrich, N. Harrison, J. J. Vuillemin, A. Teklu, D. W. Hall, Z. Fisk, D. P. Young, e J. Sarrao. *Phys. Rev. B* **58**, 14896 (1998).
- [84] S. Sullow, I. Prasad, M.C. Aronson, S. Bogdanovich, J.L. Sarrao, e Z. Fisk. *Phys. Rev. B* **62**, 11626 (2000).
- [85] P. Nyhus, S.L. Cooper, Z. Fisk, e J. Sarrao. *Phys. Rev. B* **55**, 12488 (1997).
- [86] C.S. Snow, S.L. Cooper, D.P. Young, e Z. Fisk. *Phys. Rev. B* **64**, 174412 (2001).
- [87] S. Broderick, B. Ruzicka, L. Degiorgi, H.R. Ott, J.L. Sarrao, e Z. Fisk. *Phys. Rev. B* **65**, 121102 (2002).
- [88] Z. Fisk, D.C. Johnston, B. Cornut, S. von Molnar, S. B. Oseroff, e R. Calvo. *J. Appl. Phys.* **50**, 1911 (1979).
- [89] W. Henggeler, H.R. Ott, D.P. Young, e Z. Fisk. *Solid State Commun.* **108**, 929 (1998).
- [90] S. B. Oseroff, R. Calvo, J. Stankiewicz, Z. Fisk, e D. C. Johnston. *Phys. Stat. Solid* **94** (1979).
- [91] W.S. Glaunsinger. *Phys. Stat. Sol. B* **74**, 443 (1976).
- [92] M. A. Subramanian *et al.* *Science* **273**, 81 (1996).
- [93] S. Otani e T. Mori. *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 1791 (2002).
- [94] C. Rettori, D. Davidov, R. Orbach, E.P. Chock, e B. Ricks. *Phys. Rev. B* **7**, 1 (1973).
- [95] R.H. Taylor. *Adv. in Physics* **24**, 681 (1975).
- [96] T. Plefka. *Phys. Stat. Sol.* **55**, 129 (1973).
- [97] S.E. Barnes. *Phys. Rev. B* **9**, 1 (1974).
- [98] P. Urban, D. Davidov, B. Elschner, T. Plefka, e G. Sperlich. *Phys. Rev. B* **12**, 729 (1975).
- [99] P.G. Pagliuso, C. Rettori, M.E. Torelli, G.B. Martins, Z. Fisk, J.L. Sarrao, M.F. Hundley, e S.B. Oseroff. *Phys. Rev. B* **60**, 4176 (1999).
- [100] S.E. Barnes, K. Baberschke, e M. Hardiman. *Phys. Rev. B* **18**, 2409 (1978).
- [101] G. E. Barberis *et al.* *Phys. Rev. B* **19**, 2385 (1979).
- [102] S. B. Oseroff e R. Calvo. *Phys. Rev. B* **18**, 3041 (1978).
- [103] Lea, Leask, e Wolf. *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1381 (1962).
- [104] D. Davidov, C. Rettori, e V. Zevin. *Solid State Commun.* **16**, 247 (1975).
- [105] C. Rettori, D. Davidov, A. Grayewsky, e W. M. Walsh. *Phys. Rev. B* **11**, 4450 (1975).
- [106] H. Luft, K. Baberschke, e K. Winzer. *Z. Phys. B - Cond. Matt.* **47**, 195 (1982).
- [107] Elsa R. Feher. *Phys. Rev.* **136** (1964).
- [108] G. A. Wigger, R. Monnier, e H. R. Ott *et al.* *cond-mat/0309412* (2003).
- [109] T. Kasuya, K. Takegahara, M. Kasaya, Y. Isikawa, H. Takahashi, T. Sakakibara, e M. Date. *Physics in High Magnetic Fields*. S. Chikazumi and N. Miura Springer, Berlin (1980).
- [110] C.N. Guy, S. von Molnar, J. Etourneau, e Z. Fisk. *Solid State Comm.* **33**, 1055 (1980).
- [111] Y. Isikawa, M. M. Bajaj, M. Kasaya, T. Tanaka, e E. Bannai. *Solid State Comm.* **22**, 573 (1977).

- [112] G. Weill, I. A. Smirnov, e N. V. Gurin. *Phys. Status Solidi A* **53** (1979).
- [113] M. Kasaya, J. M. Tarascon, J. Etourneau, e P. Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.* **13**, 751 (1978).
- [114] G. Sperlich e K. Jansen. *Solid State Comm.* **15**, 1105 (1974).
- [115] M.A. Noack e J.D. Verhoeven. *J. of Cryst. Growth* **49**, 595 (1980).
- [116] D. Davidov, K. Maki, R. Orbach, C. Rettori, e E.P. Chock. *Solid State Commun.* **12**, 621 (1973).
- [117] J. W. Essam. *Phase Transition and Critical Phenomena* volume 2. Academic Press London (1972).
- [118] G. A. Wigger, Ch. Wälti, H. R. Ott, A. D. Bianchi, e Z. Fisk. *Phys. Rev. B* **66**, 212410 (2002).
- [119] R. T. Weber. *EMX User´s Manual*. Bruker Instruments, Inc. 1995.
- [120] R. T. Weber. *Elexsys User´s Manual*. Bruker Instruments Billerica 1998.
- [121] G. E. Pake e E. M. Purcell. *Phys. Rev.* **74**, 1184 (1948).
- [122] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Series in Solid-State Sciences 3th ed. edition (1990).
- [123] G. E. Pake. *Paramagnetic Resonance*. W. A. Benjamin N.Y. (1962).
- [124] C. P. Poole. *Electron Spin Resonance - A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. John Wiley and Sons Inc. 2nd edition edition 1983.
- [125] F. J. Dyson. *Phys. Rev.* **98**, 349 (1955).
- [126] G. Feher e A.F. Kip. *Phys. Rev.* **98**, 337 (1955).
- [127] R. E. Watson, A. J. Freeman, e S. Koide. *Phys. Rev.* **186**, 625 (1969).
- [128] Quantum Design Inc. San Diego-CA,U.S.A. *MPMS-5 System Manual* 1990.