

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estudo Experimental e Teórico das Propriedades Magnéticas e
Supercondutoras dos Compostos Borocarbeto da Série
 $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ com $x = 0,0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,10$ e $0,15$.**

Fábio Saraiva da Rocha

Tese realizada sob a orientação do Dr. Affonso A. G. Gomes e do Dr. Gilberto L. F. Fraga, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre
Março de 2002

*Ao meu querido
e amado filho Matheus,
meu grande presente!*

Agradecimentos

-Agradeço a Deus pelo milagre da Vida.

-Aos meus orientadores, Prof. Dr. Affonso A. G. Gomes e ao Prof. Dr. Gilberto L. Ferreira Fraga pela condução na execução deste trabalho e pelas inestimáveis discussões que muito contribuíram para a minha formação acadêmica.

-Ao Prof. Dr. Delmar E. Brandão por TUDO. Principalmente pelas incansáveis discussões técnicas, pela grande ajuda na revisão deste trabalho, pela amizade, pelo incentivo e pelas objetivas lições de vida. Mais uma vez...OBRIGADO!

-Ao Prof. Dr. Celso da Silva pela colaboração no encaminhamento dos aspectos teóricos deste trabalho.

-À turma: Marco Boff, Douglas, Cássio, Werner, Moisés e Mesquita, Maria e Henrique Fraquelli pela amizade. Em especial ao Job pelas dicas de informática.

-Ao pessoal do Laboratório de Resistividade: Valdemar, Fábio Dias, Fábio Barros, Claudia, Leticie, Rosalvo e Mari, Evgeni, Fredi, Leandro, Arlei, Olinda e Professores.

-Ao Laboratório de Magnetismo pela cedência do forno à arco e ao Laboratório de Mössbauer por permitir a adaptação do forno em suas dependências.

-A Silvia da biblioteca, ao Valdomiro da reprografia, ao Cesar da oficina de vidros e ao Otelo do raio-X, por estarem sempre dispostos a ajudar.

-Ao setor de criogenia.

-À minha Mãe e meus irmãos por todo o incentivo e o amor dedicado.

-Ao pessoal da sala M203 pela ótima convivência.

-A todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

Índice

	<u>Pág.</u>
Resumo _____	6
Abstract _____	8
1) Introdução Geral	
Introdução Geral_____	9
2) Compostos Borocarbeto	
a) Introdução _____	10
b) A Estrutura Cristalina _____	11
c) Propriedades Magnéticas, Supercondutoras e a Coexistência e/ou Competição entre Magnetismo e Supercondutividade _____	13
d) O Composto YNi_2B_2C e seus Correspondentes "Pseudo-Quaternários" _____	22
3) Aspectos Teóricos Relativos a Supercondutividade e Magnetismo	
a) Introdução _____	31
b) Aspectos Clássicos Gerais sobre Supercondutividade	
i) As Teorias Fenomenológicas de London e Ginzburg-Landau _____	31
ii) Os Supercondutores Tipo I e Tipo II _____	41
iii) O Modelo de Estado Crítico de Bean _____	51
c) Propriedades de Transporte Eletrônico	
i) A Resistividade Elétrica no Estado Normal Deduzida a partir da Equação de Boltzmann _____	57
ii) Modelo para Descrição da Resistividade Elétrica no Regime de Alta Temperatura _____	61
d) Teoria para Descrição das Propriedades Magnéticas	
i) Introdução ao Magnetismo de Elétrons Itinerantes (ou de Banda) _____	64
ii) O Modelo de Duas Sub-Redes para o Borocarbeto Puro _____	66
iii) O Modelo de Duas Sub-Redes para o composto Pseudo-Quaternário _____	67

4) Equipamento de Medida e a Obtenção de Amostras

a) Introdução	70
b) Equipamento de Medida de Resistividade Elétrica	70
c) Equipamento de Medida das Propriedades Magnéticas	75
d) Fabricação e Caracterização das Amostras e Conformação dos Corpos de Prova	79

5) Apresentação e Análise dos Resultados

a) Introdução	83
b) Medidas de Parâmetro de Rede	83
c) Medidas Transporte Eletrônico	83
d) Medidas Magnéticas	88

6) Conclusões e Perspectivas

Conclusões e Perspectivas	98
---------------------------	----

Apêndice A:

Sistemas de Unidades e Fator de Forma Magnético	101
---	-----

Apêndice B:

Análise da Estrutura Cristalina pelo Método de Difração de Raio-X	111
---	-----

Apêndice C:

Dedução das Equações de Ginzburg-Landau	120
---	-----

Apêndice D:

Publicações Oriundas deste Trabalho de Tese	123
---	-----

Bibliografia

Bibliografia	124
--------------	-----

Resumo

Apresentamos neste trabalho os resultados de um estudo experimental e teórico dos compostos borocarbeto supercondutores da série $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ com $x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,10; 0,15$.

A principal motivação para este trabalho foi investigar a estrutura eletrônica e a possível formação do momento magnético sobre os átomos de impureza de Mn nos compostos $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$. O aparecimento do momento magnético localizado no sítio da impureza possibilitou estudar a influência do Mn sobre o mecanismo de quebra de pares supercondutores e sobre as propriedades magnéticas do composto.

Os borocarbeto são compostos de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado e altamente anisotrópicos ($c/a \sim 3$). São intermetálicos de alta temperatura crítica supercondutora T_c , com forte acoplamento elétron-fonon. Em alguns casos podem apresentar ordem magnética, supercondutividade e também coexistência ou competição energética entre ambos.

As medidas de transporte eletrônico, em função da temperatura, foram feitas utilizando-se um detector síncrotron baseado na técnica de quatro pontos operando na faixa de 4,2K até 300K. Essas medidas possibilitaram o estudo das propriedades relacionadas ao transporte eletrônico na fase supercondutora. Na fase normal, extraiu-se a dependência em energia da função espectral de fonons $\alpha^2 F(\omega)$ para alguns compostos da série estudada.

As medidas magnéticas em função da temperatura e do campo magnético foram feitas utilizando-se um SQUID (Superconducting Quantum Interference Device – Quantum Design Model MPMS XL). Tais medidas permitiram a caracterização das propriedades magnéticas de nossas amostras. Em particular determinou-se o valor, em regime de saturação, do momento magnético associado ao sítio cristalino do Mn. Foram determinadas também as correntes críticas supercondutoras usando o Modelo de estado crítico de Bean e a variação da temperatura crítica supercondutora (T_c) com a mudança do campo externo aplicado. As medidas magnéticas permitiram a obtenção do diagrama que relaciona o campo crítico inferior (H_{C1}) e a temperatura, variando-se a concentração do átomo dopante de manganês.

Foi feito um esforço teórico no sentido de interpretar os resultados experimentais. Para isso foram usados três modelos: O modelo de estado crítico de Bean já citado acima e um modelo baseado na fórmula de Ziman usando uma aproximação para a função espectral elétron-fonon $\alpha^2 F(\omega)$ para descrever a resistividade no regime de alta temperatura. Além disto, usou-se o modelo de duas sub-redes para a descrição do momento magnético das impurezas de Mn, em função da concentração, na série $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$.

Publicações oriundas deste trabalho de Tese:

- Magnetic and superconducting properties of $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ borocarbides – F. S. da Rocha, G. L. Fraga, D. E. Brandão and A. A. Gomes, - Physica C, 363(2001)41-48.

- Some experimental and theoretical studies of the high temperature transport properties of $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ superconductors – F. S. da Rocha, G. L. Fraga, D. E. Brandão and A. A. Gomes. Aceito para a publicação no Physica C.
- Some experimental and theoretical studies on the Mn magnetic moment in $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ – F. S. da Rocha, G. L. Fraga, D. E. Brandão, C. M. Granada, C. M. da Silva and A. A. Gomes. Euro J. Phys. B25(2002)307.

Uma cópia de cada um dos artigos está disponível no apêndice D deste trabalho.

Abstract

Magnetic and superconducting properties of $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ borocarbide compounds with $x = 0,0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,10$ and $0,15$, have been studied by magnetization and electric resistivity measurements. A paramagnetic behavior has been detected for all $x \neq 0$ Mn impurity concentrations.

The magnetic moment of the Mn impurities was obtained from magnetization measurements as a function of the concentration. Using the Coherent Potential Approximation (CPA) and starting from a calculated LMTO 3d - density of states, these magnetic moments are calculated within a two sublattice model. For adequately estimated values of the Coulomb interactions U , the position of the energy level of Mn and adopting values for the intersublattice hybridization term, a qualitative agreement with the observed experimental data is obtained.

Total currents were extracted from hystereses loops, following Bean's model. Critical magnetic fields (H_{c1}) and superconducting transition temperatures were obtained from magnetization and electric resistivity measurements. The fast decreasing of the transition temperatures, even for non-magnetic transition metal impurities, may indicate borocarbides as good candidates to exhibit a non s superconducting order parameter. As expected from electronic band structure calculations, superconductivity may be associated to 3d electron pair formation in these compounds. However, in the case of Mn-impurity, the same 3d electrons are also at the origin of the magnetic moment formation.

Capítulo 1

Introdução

Na primeira metade da década de 90, uma nova série de compostos intermetálicos quaternários supercondutores foi descoberta⁽¹⁻⁵⁾. Estes compostos denominados borocarbeto possuem fórmula estequiométrica RM_2B_2C ou $RMBC$ onde R é, em geral, um elemento terra-rara, Sc, Y ou La e M é, normalmente, um metal de transição. Esta série de compostos é interessante devido as suas exóticas propriedades supercondutoras e magnéticas, e a possibilidade de coexistência ou competição energética entre ambas. Estes materiais apresentam a possibilidade de substituição seletiva de uma impureza numa dada sub-rede, tal como ocorre nas fases de Laves⁽⁶⁾, nos compostos $A15$ ⁽⁷⁾ e nos compostos Heusler^(8,9,10). Para os borocarbeto isto ocorrerá na camada Ni_2B_2 onde impurezas de metais de transição, tais como Co, Fe e Cu, podem ser introduzidas, substitucionalmente, nos sítios dos átomos de Ni. No presente trabalho, o átomo do metal de transição de Mn foi escolhido como impureza.

A seguinte família de compostos $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ foi estudada com as seguintes motivações: 1) verificar a formação (ou não) de momento magnético no sítio cristalino do Mn (tal como ocorre em compostos Heusler^(8,9,10) ternários e pseudo-ternários, como por exemplo em Ni_2MnSn); 2) se este momento existe, qual é a modificação que proporciona nas propriedades supercondutoras; 3) de que forma o momento magnético está consistente com os cálculos de estrutura eletrônica.

A série $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ também foi estudada com relação aos aspectos básicos da supercondutividade e quanto à dependência em energia da função espectral de fonons com a alteração da quantidade do elemento dopante.

No capítulo 2, foi feita uma revisão dos aspectos fenomenológicos mais importantes envolvidos com a família dos compostos borocarbeto. É dada uma atenção especial ao composto YNi_2B_2C e seus "pseudo-quaternários" pois são os mais estudados na literatura pertinente e estão intimamente ligados ao conjunto de amostras consideradas no presente trabalho.

No capítulo 3, apresentamos uma revisão das teorias envolvidas na descrição dos fenômenos magnéticos e de transporte eletrônico de borocarbeto.

No capítulo 4, apresentamos uma breve descrição dos equipamentos de medida e sua utilização. Também é feita uma explanação a respeito das técnicas envolvidas na fabricação, caracterização e conformação das amostras usadas nas medidas de raio-X, magnetização e transporte eletrônico.

No capítulo 5, apresentamos e discutimos os resultados experimentais das medidas magnéticas e do transporte eletrônico, utilizando as teorias descritas no capítulo 3.

No capítulo 6, apresentamos as conclusões deste trabalho e as perspectivas para o futuro.

* Esta família de compostos não será abordada neste trabalho.

Capítulo 2

Compostos Borocarbetos

a) Introdução

Metais puros tais como Hg, Pb, Sn, Nb, os compostos intermetálicos tipo NbN, Nb₃Sn, Nb₃Ge, a família RRh₄B₄⁽¹¹⁾ e as fases de Chevrel RMo₆S₈⁽¹¹⁾ onde R = terras-raras foram alguns dos sistemas muito estudados após a descoberta da supercondutividade em 1911 por H. K. Onnes⁽¹²⁾. A descoberta da supercondutividade nas famílias de compostos ternários contendo terras-raras, RRh₄B₄ e RMo₆S₈, motivou um considerável estudo teórico e experimental sobre os supercondutores magnéticos. Os sistemas reentrantes ErRh₄B₄ e HoMo₆S₈ são particularmente interessantes pois apresentam uma competição entre supercondutividade e ordem ferromagnética de longo alcance numa estreita faixa de temperatura. Estes compostos transitam para o estado supercondutor numa temperatura T_{S2} (transição normal-supercondutor) e numa temperatura de Curie T_c (T_c < T_{S2}) os sistemas entram numa fase de coexistência de supercondutividade e ordem ferromagnética. Quando a temperatura decresce até T_{S1} o sistema torna-se ferromagnético até T = 0K, destruindo totalmente a supercondutividade.

Nas últimas duas décadas, a pesquisa em supercondutividade tem sido focalizada sobre as propriedades físicas e químicas dos óxidos de cobre, principalmente em função das temperaturas de transição supercondutoras serem bastante elevadas e da possibilidade de aplicação tecnológica. Em contraste, a pesquisa sobre os supercondutores intermetálicos ficou relegada a segundo plano até recentemente.

A descoberta, nos anos de 1993 e 1994, da supercondutividade nos compostos intermetálicos borocarbeto^s⁽¹⁻⁵⁾ estimulou uma extensa investigação das suas propriedades físicas e químicas, tanto no estado normal como no estado supercondutor.

A descoberta dos borocarbeto^s é atribuída a dois grupos de pesquisadores que disputam o pioneirismo no descobrimento destes compostos, o grupo de C. Mazundar do TIFR (Tata Institute of Fundamental Research – Bombaim – Índia)⁽¹⁻³⁾ e o grupo de R. J. Cava^(4,5) do AT&T Bell Laboratories – New Jersey – USA. O grupo de C. Mazundar encontrou um fraco sinal diamagnético supercondutor no sistema Y-Ni-B. Muitas amostras com composição Y_xNi_yB_z foram feitas mas nenhum sinal de importante magnitude supercondutora foi observado. Só com a adição de carbono no composto YNi₂B₃C_{0.3} chegou-se a um forte sinal diamagnético com a resistividade elétrica indo para zero e com o aparecimento de uma anomalia nas medidas de calor específico. Estes resultados foram mandados para publicação sendo que também houve a apresentação destes dados novos em duas conferências internacionais em agosto de 1993. Enquanto progrediam os esforços para a identificação da fase supercondutora, o grupo de R. J. Cava^(4,5) apresentava a série RNi₂B₂C com R = Y, Ho, Tm, Er, Lu e T. Siegrist⁽¹³⁾ e colaboradores publicavam a identificação da estrutura cristalina da fase supercondutora do LuNi₂B₂C.

Esta família de compostos quaternários é expressa usualmente pela fórmula química RM₂B₂C onde R é um elemento da série dos terras-raras, Sc, Y, La e M é, geralmente, um metal de transição.

Nesta classe de materiais ocorrem fenômenos importantes como: a) temperatura crítica de transição supercondutora relativamente elevada (T_c ~ 23K no sistema Y-Pd-B-C)⁽⁴⁾; b) coexistência de supercondutividade e magnetismo em compostos com

elementos terras-raras Tm, Er, Ho e Dy⁽¹⁴⁾; (Um caso exótico é a dupla reentrância supercondutora no composto HoNi₂B₂C⁽¹⁴⁾); c) ordem magnética e ausência de supercondutividade em compostos com Nd, Sm, Gd, e Tb^(14,15,16); d) flutuações de valência e férmions pesados nos casos em que temos Ce e U⁽¹⁷⁻¹⁸⁾, respectivamente.

b) A estrutura cristalina

A estrutura cristalina dos borocarbeto (veja a Fig. 2-1) pode ser interpretada como uma versão próxima da estrutura bem conhecida do composto ThCr₂Si₂, consistindo de camadas alternadas de RC e (MB)₂ paralelas ao plano basal⁽¹³⁾. A rede é tetragonal de corpo centrado (grupo espacial *I4/mmm*) com parâmetros de rede $a \sim 3.5$ angstroms e $c \sim 3a$, mostrando uma forte anisotropia cristalina e indicando ser um supercondutor bidimensional. Apesar da anisotropia cristalina, resultados experimentais do campo crítico superior H_{c2} medidos em monocristais de YNi₂B₂C apontam para um caráter tridimensional na supercondutividade dos borocarbeto⁽¹⁹⁾. Não há registro de ocorrência de transição de fase estrutural dos borocarbeto na faixa de temperatura $\sim 2K$ até 300K⁽²⁰⁾.

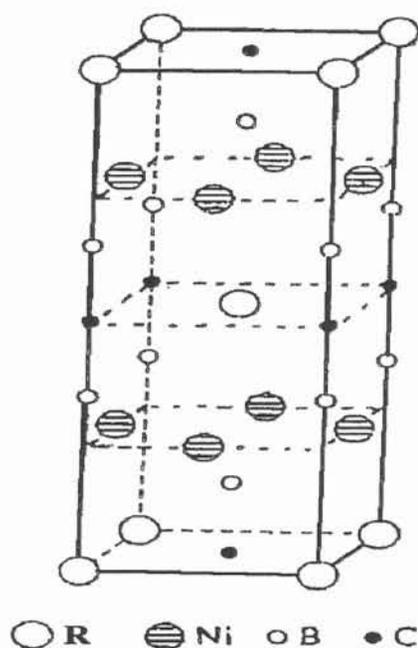


Figura 2-1: Cella unitária tetragonal de um borocarbeto de estequiometria RNi₂B₂C⁽²¹⁾. Os átomos de carbono exibem vibrações térmicas altamente anisotrópicas.

A coordenação química da camada (MB)₂ é de tetraedros com os ângulos entre B-M-B variando significativamente com o tamanho do átomo R. As camadas Ni₂ ficam entre os planos de B tendo uma geometria quadrada planar com parâmetro de rede 2,45 angstroms (para R=Lu). É interessante observar que o Ni metálico, na estrutura fcc, apresenta parâmetro de rede 3,52 angstroms⁽²²⁾.

A variação do tamanho da cela cristalográfica com o raio do elemento R é anômalo, veja a Fig. 2-2, mostrando um decréscimo na distância perpendicular entre as camadas com o acréscimo do tamanho do átomo de R acompanhado de um acréscimo na distância entre os elementos da camada basal. Esta anomalia é permitida pois a

ligação Ni-B se conserva aproximadamente inalterada e a ligação de B-C permanece rígida, levando a mudança do ângulo da ligação B-Ni-B para acomodar a alteração ocorrida na camada R-C. Provavelmente esta mudança no ângulo de ligação (que altera a distância entre os átomos M-M) provoca uma grande mudança na densidade de estados ao nível de Fermi, fazendo a supercondutividade ocorrer somente para os terras-raras de menor tamanho^(23,24)

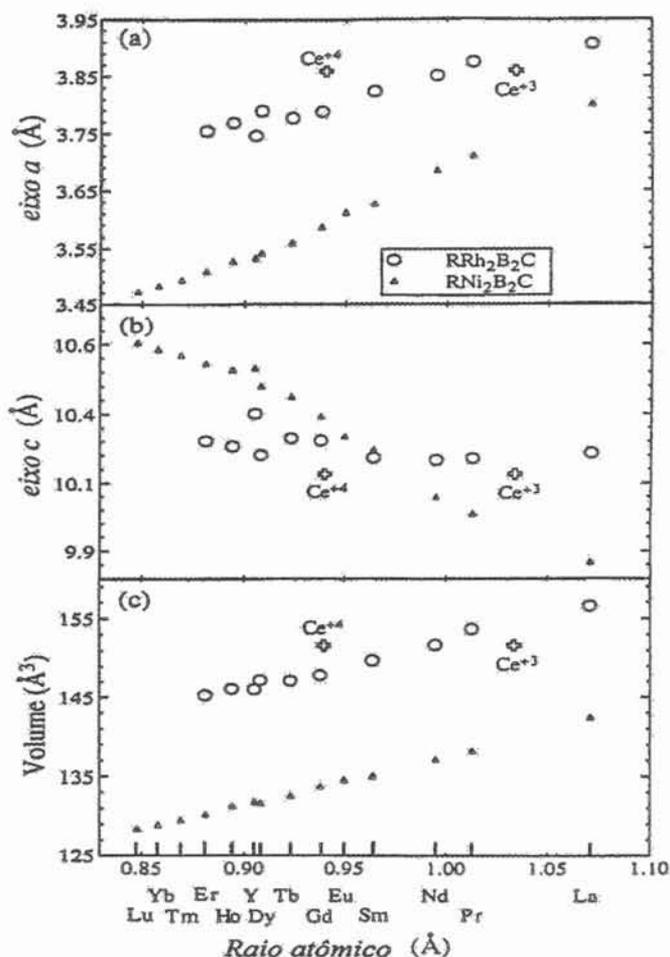


Figura 2-2: Dependência dos parâmetros de rede a e c e do volume da cela unitária dos borocarbeto com o tamanho do átomo de terra-rara e com a substituição do elemento Ni por Rh. As medidas com o elemento Ce são indicadas por uma cruz⁽²³⁾.

Uma exceção é feita ao Ce que não se encaixa na curva dos trivalentes a menos que sua valência seja admitida como um valor misto entre +3 e +4^(17,25).

Cabe aqui salientar os efeitos dos processos de fabricação e tratamento térmico das amostras de borocarbeto sobre suas propriedades estruturais. C. Godart⁽²⁶⁾ mostrou que de aproximadamente 250 trabalhos observados na literatura foram encontrados 65 valores de parâmetros de rede diferentes para um mesmo composto borocarbeto, sendo que na maioria dos casos as temperaturas de recozimento e as perdas de massa na fusão não são mencionadas. A falta destas informações prejudica a interpretação física dos resultados. Veremos mais adiante um estudo a este respeito feito sobre a amostra de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ onde se consegue relacionar qual a sensibilidade dos efeitos da mudança da estequiometria, os efeitos do tratamento térmico e a introdução de um dopante no sítio do Ni e as suas correlações com a supercondutividade e as reentrâncias.

c) Propriedades magnéticas, supercondutoras e a coexistência e/ou competição entre magnetismo e supercondutividade

A descoberta dos compostos ternários supercondutores magnéticos RRh_4B_4 e as fases de Chevrel RMO_6S_8 (onde R são átomos de terras-raras)^(11,27,28), motivou o estudo da coexistência entre supercondutividade e magnetismo^(27,29,30). Muitos destes compostos mostram uma transição para um estado magneticamente ordenado em temperaturas abaixo da temperatura de transição supercondutora T_c . A maioria dos supercondutores magnéticos são antiferromagnéticos como por exemplo NdRh_4B_4 , TmRh_4B_4 , SmRh_4B_4 , TbMo_6S_8 , DyMo_6S_8 , ErMo_6S_8 e GdMo_6S_8 . O composto supercondutor reentrante HoMo_6S_8 apresenta uma estrutura modulada e periódica de longo alcance de componente ferromagnética que compete energeticamente com o estado supercondutor, numa dada faixa de temperatura, antes de suprimir o estado condensado de pares. Para temperaturas mais baixas, o sistema é somente ferromagnético. O composto mais interessante é o ErRh_4B_4 que apresenta uma temperatura crítica supercondutora $T_c=8,7\text{K}$. Este composto apresenta uma estreita faixa de competição energética entre uma ordem magnética de spins periódicos de longo alcance (com componente ferromagnética) e supercondutividade entre 0,98K e 0,93K. Para temperaturas mais baixas o sistema fica ferromagnético e a supercondutividade deixa de existir⁽¹¹⁾. Assim, supercondutividade e ferromagnetismo são, a princípio, fenômenos excludentes mas que podem competir energeticamente dentro de um mesmo estado de coexistência. É possível provar⁽³¹⁾ que num supercondutor sujo a simetria do Hamiltoniano do sistema é quebrada por reversão temporal quando o par de Cooper é perturbado por uma impureza magnética afetando, assim, suas propriedades termodinâmicas.

Na literatura referente aos compostos borocarbeto encontramos um vasto estudo sobre a competição e/ou coexistência de supercondutividade e magnetismo. Nos borocarbeto, as altas temperaturas das transições magnéticas e supercondutoras e as largas faixas de coexistência na escala de temperatura tornam seu estudo mais fácil do ponto de vista experimental.

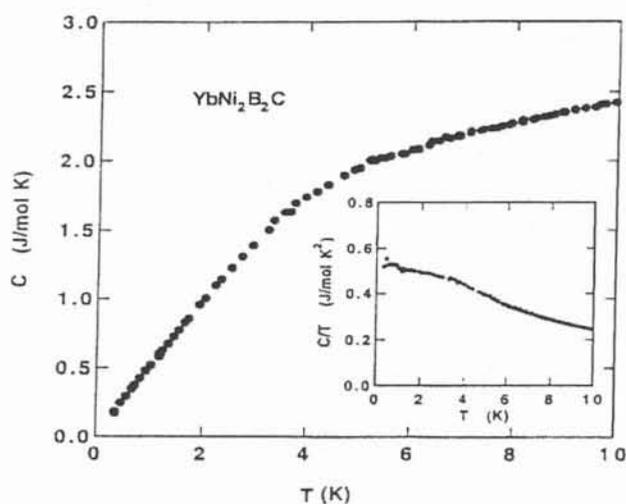


Figura 2-3: Dependência do calor específico com a temperatura para o composto $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ em baixas temperaturas. No gráfico interno, vemos o gráfico c/T contra T . Este composto é um raro exemplo de sistema heavy-fermion contendo o elemento Yb⁽³³⁾.

Os momentos magnéticos atômicos dos terras-raras (*4f*) ordenam-se, geralmente, num estado antiferromagnético em baixas temperaturas, resultando num pronunciado vale no diagrama $H_{C2}(T)$. Um caso muito exótico está associado ao composto $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ como veremos mais adiante.

Passamos a seguir a uma breve análise das propriedades magnéticas e supercondutoras mais importantes dos borocarbeto de estequiometria $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Excluímos aqui o caso $\text{R}=\text{Y}$ que será tratado mais detalhadamente na próxima seção.

Para os compostos $\text{R}=\text{Ce}$ e Yb , medidas de difração de neutrons não mostram qualquer presença de ordem magnética nestes sistemas e também não há traços de supercondutividade até $0,3\text{K}$ ^(14,32,33). O sistema $\text{R}=\text{Ce}$ apresenta um comportamento de valência mista, que pode explicar a ausência de supercondutividade, enquanto que $\text{R}=\text{Yb}$ é um raro exemplo de sistema “heavy-fermion”, veja a Fig. 2-3, contendo Yb com $\gamma = 530\text{mJ} / \text{K}^2\text{mol}$ ⁽³³⁾. Este sistema foge da escala de de Gennes que prevê para este composto uma supercondutividade com $T_c \sim 12\text{K}$.

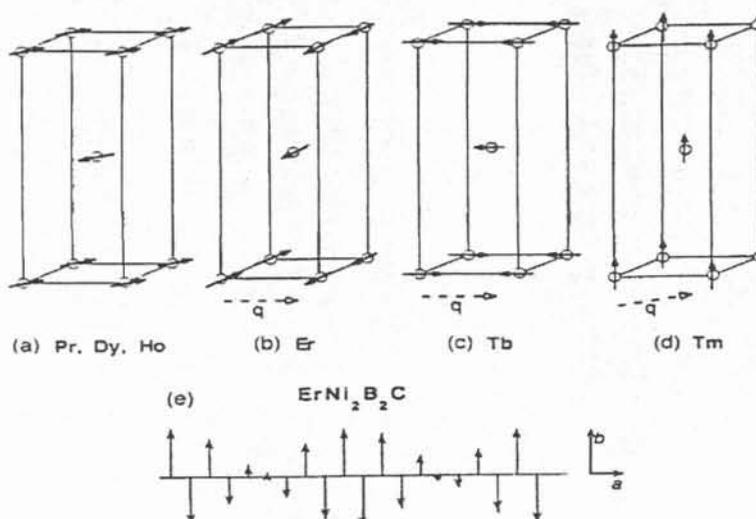


Figura 2-4: Estruturas magnéticas observadas para alguns borocarbeto em baixas temperaturas⁽¹⁴⁾.

Para os sistemas com $\text{R}=\text{Er}$ e Tm , medidas de resistividade elétrica, susceptibilidade magnética e calor específico⁽¹⁴⁾, mostram o aparecimento de coexistência de ordem magnética e supercondutividade. Para a supercondutividade temos temperaturas críticas de $T_c = 10,5\text{K}$ e $T_c = 11,0\text{K}$, para as fases magnéticas as temperaturas críticas são aproximadamente de $T_m \sim 7\text{K}$ e $\sim 2\text{K}$, respectivamente. Os valores dos momentos magnéticos atômicos dos íons nos compostos são avaliados como $7,19\mu_B$ para o Er e $3,78\mu_B$ para o Tm ⁽¹⁴⁾. O composto com $\text{R} = \text{Tm}$ exibe uma estrutura magnética modulada e incomensurável com a rede cristalina, tendo o vetor de onda modulado no plano a - b a ao longo da direção $[110]$ (ver Fig. 2-4)⁽¹⁴⁾. No sistema $\text{R}=\text{Er}$, encontramos o sistema desenvolvendo uma ordem antiferromagnética em T_m com os íons de Er formando uma modulação de momentos magnéticos incomensurável e transversalmente polarizado.

No sistema R=Dy, medidas de neutrons⁽¹⁴⁾ apontam para uma estrutura antiferromagnética comensurável ($T_N=11,0K$) ao longo do eixo c, com os momentos magnéticos fixados no plano a-b pelo campo elétrico cristalino. No plano a-b, os momento magnéticos permanecem ferromagneticamente alinhados (veja Fig. 2-4). Neste caso, a direção de fácil magnetização é a $[110]$ e o valor do momento magnético em fase ordenada é de $8,47\mu_B$ ⁽¹⁴⁾. O estado supercondutor que se estabelece neste composto ($T_c=6,0K$) é muito sensível a composição estequiométrica da amostra, estando presente em algumas e ausente em outras. Este fenômeno acontece para os casos em que $T_c < T_N$ e se deve a impurezas, ou a desvios da estequiometria adequada que podem desestabilizar a ordem antiferromagnética, gerando um sistema magnético não mais totalmente compensado (Criptomagnetismo). Sendo assim, o composto pode apresentar uma componente ferromagnética local permitindo a coexistência e a competição energética em baixas temperaturas, caso a supercondutividade ocorra.

No sistema R=Pr, ocorre um ordenamento magnético idêntico ao sistema de Dy no estado fundamental ($T_N=4,0K$). Neste caso o valor de momento magnético atômico de $0,81\mu_B$ ⁽¹⁴⁾ é muito menor que do íon livre de Pr. Nenhum traço de supercondutividade foi visto, até agora, neste sistema, podendo este fato estar ligado a uma forte hibridização dos elétrons (4f) com os elétrons de condução, comum nos compostos com Pr.

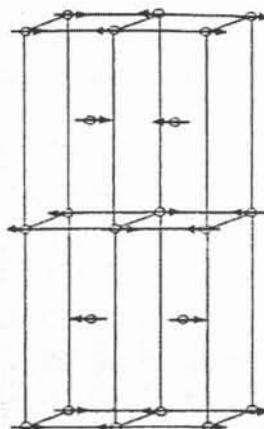


Figura 2-5: Estrutura magnética do composto $NdNi_2B_2C$ ⁽¹⁴⁾.

No caso do R=Nd, temos uma ordem comensurável antiferromagnética ao longo do eixo-a com os momento magnéticos de $2,1\mu_B$ ⁽¹⁴⁾ também direcionados ao longo do eixo-a. O acoplamento é ferromagnético ao longo do eixo-b como vemos na Fig. 2-5. Não foi reportado na literatura nenhum caso de supercondutividade para este composto.

O sistema borocarbeto mais interessante é com R=Ho. O composto $HoNi_2B_2C$ é o segundo sistema mais estudado entre os borocarbeto. Isto se deve, em parte, ao comportamento não usual das propriedades magnéticas abaixo da temperatura crítica de transição supercondutora $T_c \sim 8,0K$.

O sistema $HoNi_2B_2C$ apresenta três temperaturas de ordenamento magnético, T_{m1} , T_{m2} e T_N , com T_{m1} muito próxima da temperatura supercondutora T_c ($T_{m1} \sim 8,5K$, $T_{m2} \sim 6,3K$ e $T_N \sim 5,0K$)⁽¹⁴⁾. O fato mais característico relacionado a este composto é que ele apresenta dupla reentrância no estado supercondutor. Este é o primeiro supercondutor magnético em que tal comportamento foi observado sem campo magnético externo aplicado.

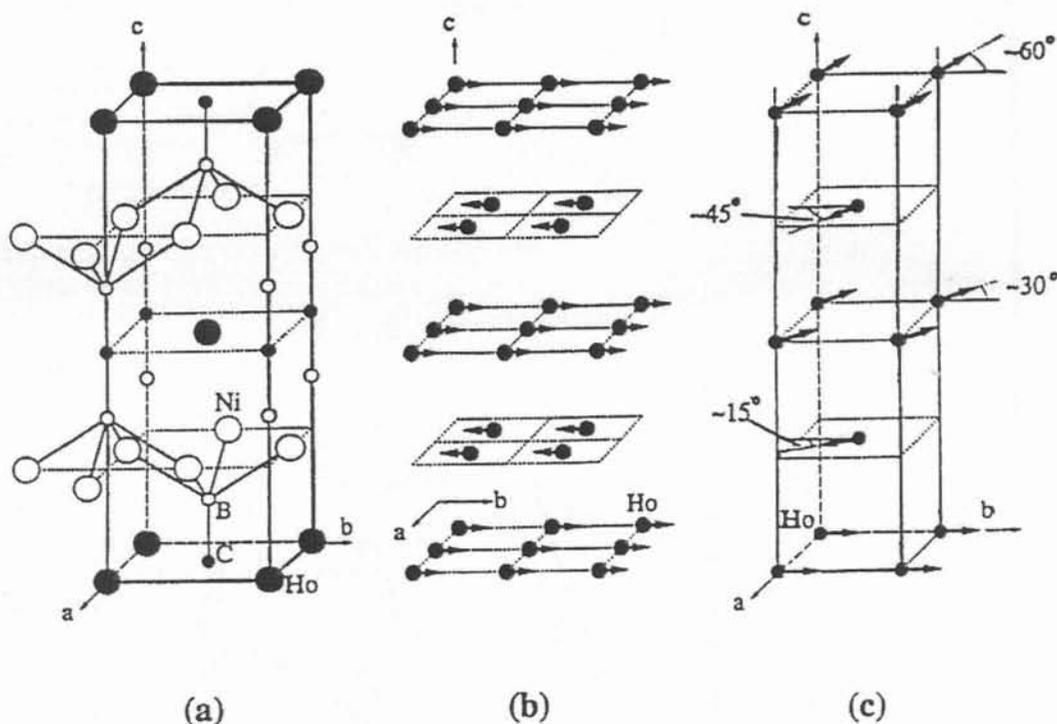


Figura 2-6: $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. (a) estrutura cristalina, (b) estrutura antiferromagnética comensurável, (c) estrutura espiral magnética⁽³⁴⁾.

Partindo de altas temperaturas, sem campo magnético externo aplicado, o sistema ordena-se numa estrutura espiral incomensurável de momentos magnéticos do Ho^{+3} em T_{m1} (arranjo helicoidal) favorecendo o aparecimento de uma pequena componente ferromagnética ao longo do eixo- c , veja Fig. 2-6c. Em T_c , o composto entra no estado supercondutor (ver Fig. 2-7). A partir daí, esta fase com componente ferromagnética compete energeticamente com o estado supercondutor (pois supercondutividade e ferromagnetismo são fenômenos competitivos onde um tende a excluir o outro), com o sistema passando a ter modulação também na direção do eixo- a em T_{m2} e logo acontecendo a máxima supressão da supercondutividade em $\sim 5,0\text{K}$. Logo abaixo desta temperatura, a componente ferromagnética desaparece levando o sistema a uma ordem antiferromagnética comensurável e o material reentra no estado supercondutor⁽¹⁴⁾. A partir daí, supercondutividade e antiferromagnetismo passam somente a coexistir sem contudo competir. Este borocarbeto constitui um ótimo sistema físico para se estudar a competição energética entre supercondutividade e ferromagnetismo no estado de coexistência entre as duas.

A medida de transporte eletrônico e a susceptibilidade magnética a.c., em função da temperatura, para o composto $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, estão mostradas na Fig. 2-7 e 2-8, revelando o comportamento de dupla reentrância, comentada acima, para campo magnético externo aplicado nulo.

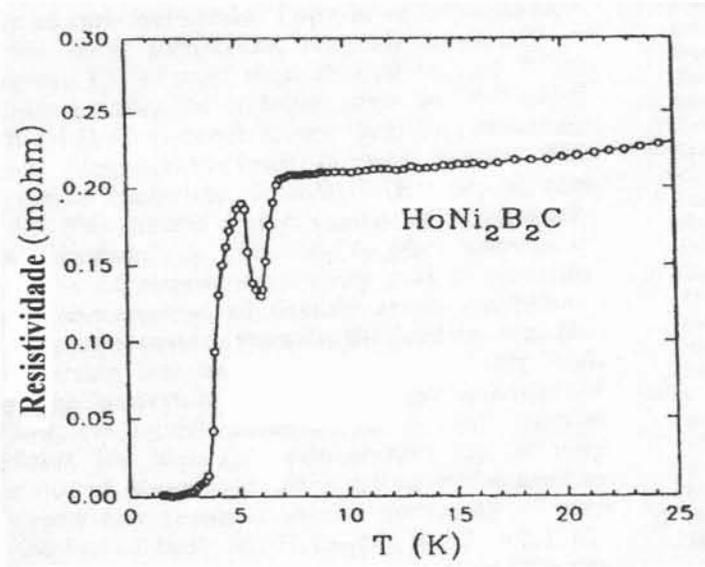


Figura 2-7: Dependência do caráter resistivo do composto $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com a temperatura. Podemos ver o fenômeno da dupla reentrância (normal-SC-normal-SC)⁽³⁵⁾.

Passamos agora a reportar um pouco da fenomenologia encontrada na literatura para o sistema $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e seus familiares pseudo-quaternários.

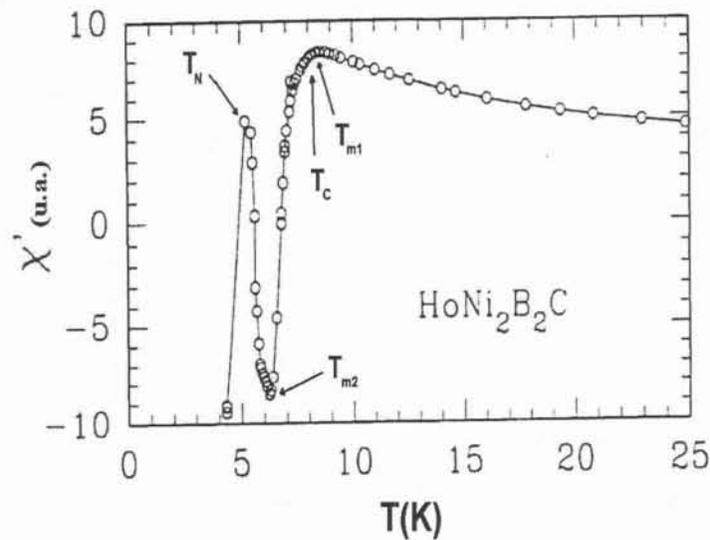


Figura 2-8: Susceptibilidade magnética a.c. em baixo campo externo aplicado, mostrando a supercondutividade do composto $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ em $T_c \sim 8\text{K}$ e o fenômeno da reentrância supercondutora. As temperaturas de transição magnéticas (T_{m1} , T_{m2} e T_N) e supercondutora (T_c) do composto estão mostradas dentro da figura⁽³⁶⁾.

M. S. Lin e colaboradores⁽³⁷⁾ usaram várias técnicas experimentais para caracterizar as propriedades magnéticas e supercondutoras da amostra policristalina de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Na Fig. 2-9a, podemos ver a medida do calor específico mostrando as transições magnéticas e a transição supercondutora. A descontinuidade esperada em T_c é da ordem de mJ/K mol de modo que é de difícil observação nesta escala.

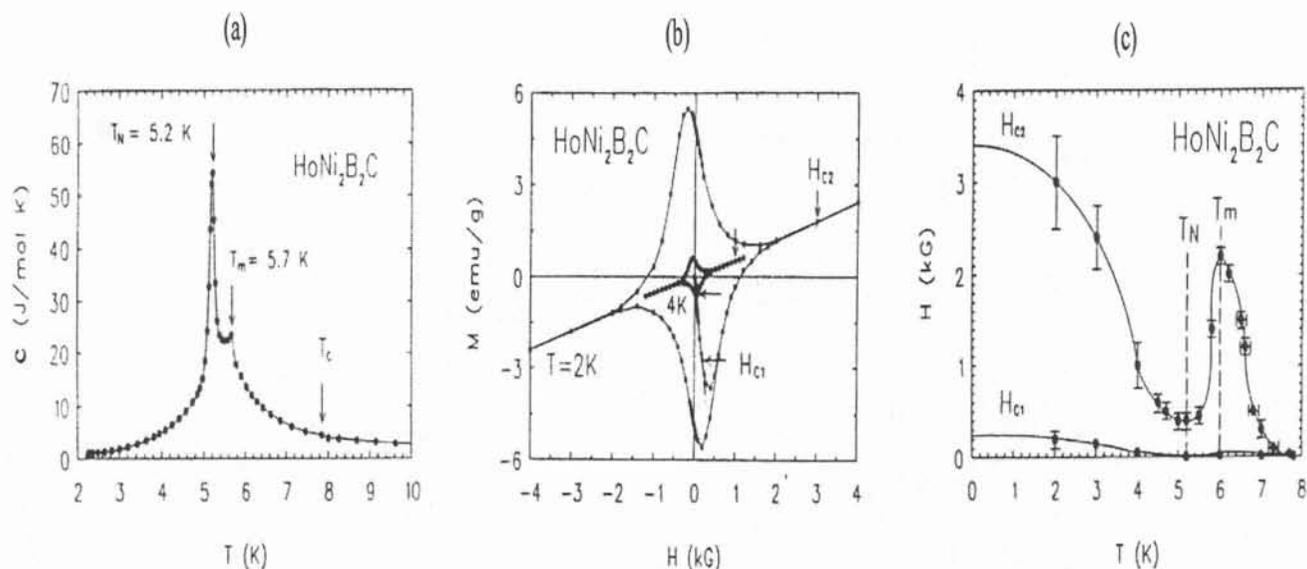


Figura 2-9: (a) Dependência do calor específico $c(T)$ com a temperatura. Podemos ver as duas transições magnéticas de forma clara. (b) Curvas de histerese magnética $M(H)$ em 2 e 4K ($< T_N$). Os campos críticos superior (H_{C2}) e inferior (H_{C1}) são indicados pelas setas. (c) Diagrama de fase $H(T)$ em baixas temperaturas para uma amostra de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. As linhas, sólida e tracejada, são apenas uma guia para os olhos⁽³⁷⁾.

Na Fig. 2-9b, vemos a curva de histerese magnética para as temperaturas de 2,0K e 4,0K, onde são indicados os campos críticos H_{C1} e H_{C2} . Podemos ver também uma parte linear, na região reversível, devido a estrutura comensurável espiral de momentos alinhados no plano basal. A interação de "exchange" é ferromagnética no plano basal com fraco acoplamento antiferromagnético mediado através das camadas de níquel. Os resultados relevantes deste trabalho podem ser vistos no diagrama da Fig. 2-9c.

Um trabalho importante foi realizado por M. El Massalami,⁽³⁸⁾ onde podemos conferir o comportamento da susceptibilidade magnética d.c. em função da temperatura para dois diferentes campos externos aplicados nos procedimentos ZFC e FC (ZFC=Zero Field Cooling e FC=Field Cooling). Podemos ver na Fig. 2-10 distinção clara das temperaturas magnéticas. Na mesma figura são mostrados os valores para o momento magnético por íon de Ho $\langle g.J \rangle$ contra o campo aplicado na temperatura de 1,7K.

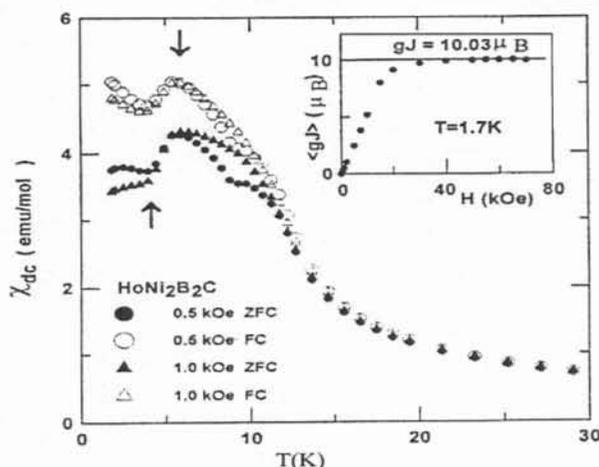


Figura 2-10: Susceptibilidade magnética d.c. nos processos (ZFC) e (FC) para campos externos aplicados de 0,5kOe e 1kOe para o composto $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. O gráfico interno mostra o momento magnético do íon de Ho em função do campo externo aplicado em $T=1,7\text{K}$ ⁽³⁸⁾.

Dois trabalhos mostraram que as propriedades magnéticas e supercondutoras do sistema $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ são muito sensíveis à composição estequiométrica das amostras e ao tratamento térmico a elas aplicado, respectivamente^(39,40). Em particular, estes estudos foram focalizados em cima da mudança da temperatura crítica supercondutora e da manifestação do estado magneticamente modulado.

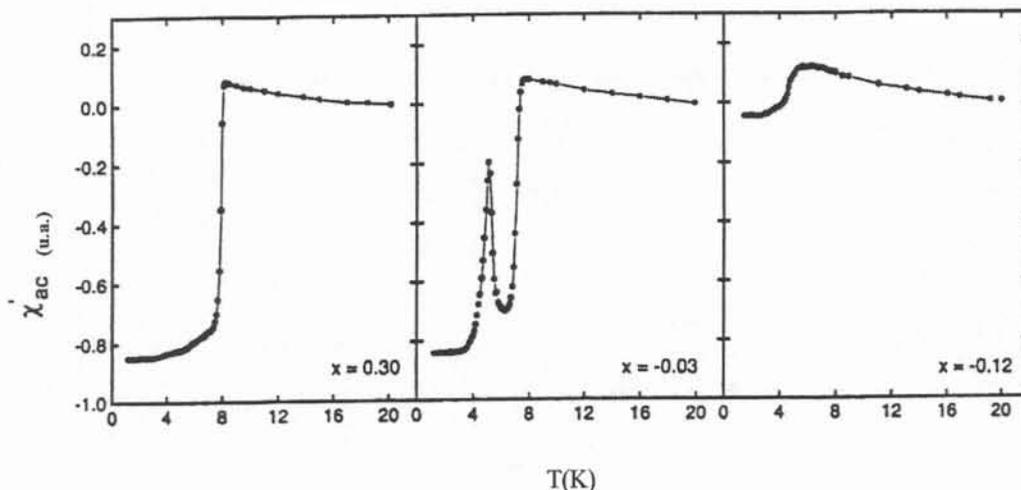


Figura 2-11: Gráfico da susceptibilidade magnética a.c. mostrando a dependência das propriedades supercondutoras com a composição estequiométrica da fase $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}_{1-x}$ ⁽³⁹⁾.

H. Schmidt e colaboradores⁽³⁹⁾ construíram quarenta amostras policristalinas com diferentes composições estequiométricas $\text{Ho}_k\text{Ni}_{2-y}\text{B}_{2-z}\text{C}_{1+x}$ e mostraram que se pode obter três comportamentos diferentes pela simples alteração da estequiometria dos elementos do composto: a fase supercondutora pura, o comportamento reentrante e o caso em que a supercondutividade é totalmente suprimida pelo aumento da componente ferromagnética do estado de ordem magnética helicoidal. Na Fig. 2-11 vemos o caso em que altera-se apenas a quantidade do elemento carbono no composto $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}_{1-x}$.

T. A. Wagner⁽⁴⁰⁾ e colaboradores mostraram que também poderiam obter a síntese do resultado apresentado por H. Schmidt apenas variando as condições do tratamento térmico a que se submete a amostra. Na Fig. 2-12a, vemos através da medida da susceptibilidade a.c. que existe uma dependência severa das propriedades magnéticas e supercondutoras com a temperatura em que se realiza o tratamento térmico. Na Fig. 2-12b, vemos a variação destas mesmas propriedades com o tempo de tratamento térmico das amostras.

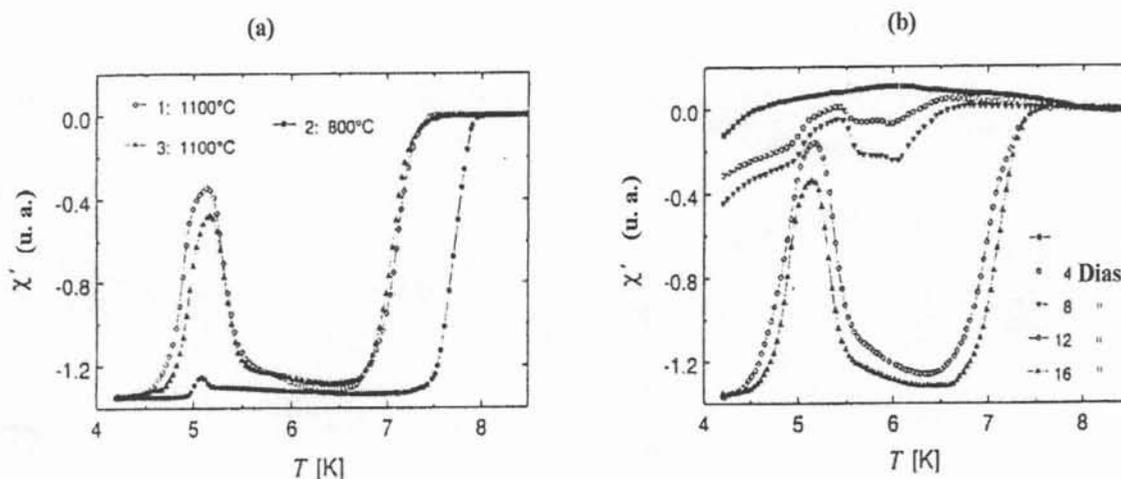


Figura 2-12: (a) Comportamento da susceptibilidade magnética a.c. em baixas temperaturas para uma amostra de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ tratada termicamente na sequência 1100°C, 800°C e 1100°C, por dois dias cada tratamento. Vemos claramente o comportamento reversível da temperatura crítica supercondutora com a o tratamento térmico empregado⁽⁴⁰⁾. (b) Dependência das propriedades supercondutoras da amostra de $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com a duração do tratamento térmico a 1100°C medida pela parte real da susceptibilidade a.c.⁽⁴⁰⁾.

Foi relatado também, pelos mesmos autores, que temperaturas de tratamento térmico mais altas (acima de 1100°C) resultam num abaixamento da T_c . Este comportamento vem do fato de que a ordem cristalográfica de longo alcance só permanece em equilíbrio para temperaturas baixas de tratamento térmico. A temperatura de transição do ordenamento antiferromagnético parece não ser afetada pelo tratamento térmico.

No caso em que o composto borocarbeto possui átomos de terras-raras portando momentos magnéticos ordenados, alguns autores apontam para o aparecimento de um pequeno momento magnético no sítio cristalino do Ni⁽⁴¹⁾. Este ponto é muito importante pois até agora não era conhecido nenhum composto supercondutor cujo elemento de transição 3d, responsável diretamente pela supercondutividade, carregasse momento magnético. Nos deparamos com um sistema onde os elétrons que participam da formação dos pares supercondutores são também requeridos para formar um magnetismo itinerante (ou de banda)⁽³⁵⁾. Importante também notar que, de uma forma geral, há um decréscimo sistemático da temperatura crítica supercondutora T_c com o aumento do momento magnético dos terras-raras substituídos no sítio R dos borocarbeto, concordando com a lei de escala de deGennes, e indicando um fraco acoplamento entre os momento atômicos e os elétrons de condução.

A Tab. 2-1 informa mais alguns parâmetros físicos importantes para o caso de amostras policristalinas dos borocarbeto.

Propriedades	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Yb</i>	<i>Dy</i>	<i>Pr</i>	<i>Tm</i>	<i>Nd</i>	<i>Tb</i>	<i>Ce</i>
a₀(angstroms)	3,518	3,502	3,478	3,534	3,706	3,487	3,678	3,554	3,638
c(angstroms)	10,529	10,558	10,607	10,488	9,999	10,586	10,081	10,435	10,227
T_c(K)	8,0 e 5,0	10,5	-	6,0	-	11,0	-	-	-
Temperaturas das Transições Magnéticas (K)	T _{m1} =8,5 espiral eixo-c T _{m2} =6,3 eixo-a T _N =5,0 Anti-ferro.	T _N =6,8 "Spin-Density wave" eixo-a	Sem ordem magnética	T _N =10,6 Anti-ferro.	T _N =4,0 Anti-ferro.	T _N =1,53 "Spin-Density wave"	T _N =4,8 Anti-ferro.	T _N =15,0 eixo-a	Sem ordem magnética
Momento Magnético (4f) e Direção Cristalina	6,7 μ _B [110] e 8,62 μ _B Plano a-b	7,19 μ _B eixo-b	-	8,47 μ _B [110]	0,81 μ _B Plano a-b	3,78 μ _B eixo-c	2,10 μ _B eixo-a	7,78 μ _B eixo-a	-
Peculiaridade	Coexistência	Coexistência	Heavy - Fermion	Coexistência	-	Coexistência	-	-	Valência Intermediária

Tabela 2-1: Tabela resumo de alguns parâmetros físicos relativos aos borocarbeto RNi₂B₂C com R = Ho, Er, Yb, Dy, Pr, Tm, Nd, Tb, Ce. Parâmetros de rede (a₀ e c); temperatura crítica supercondutora (T_c); temperaturas de transição magnéticas; momento magnético do terra-rara e a direção cristalina associada. Citamos ainda a peculiaridade mais importante do sistema. Os dados físicos constantes nesta tabela foram retirados do trabalho feito por J.W. Lynn e colaboradores⁽¹⁴⁾.

Obs. As amostras dos compostos citados acima foram caracterizadas por uma variedade de técnicas: resistividade pelo método de quatro pontos, magnetização a.c. e d.c., difração de neutrons e calor específico pelo método semi-adiabático.

Embora tenhamos nos detido bastante na Física dos sistemas borocarbeto contendo terras-raras, neste trabalho de Tese exploramos o sistema YNi₂B₂C que será discutido na próxima seção.

d) O composto $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e seus correspondentes pseudo-quaternários

O composto $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ foi, certamente, entre todos os borocarbeto de estequiometria semelhante, o mais estudado seja na forma policristalina como na forma monocristalina. Este borocarbeto foi amplamente caracterizado em suas propriedades físicas, dentro e fora do estado superconductor. Passaremos agora a relatar, de forma sucinta, alguns dos principais resultados. Importante lembrar que existem controvérsias sobre certos dados expostos na literatura e nossa intenção aqui é de somente reportar os fatos sem contudo discuti-los aprofundadamente.

C. Godart e colaboradores⁽²⁰⁾ realizaram medidas magnéticas, de difração de raio-X, de transporte elétrico e calor específico para caracterizar as propriedades estruturais e supercondutoras do composto $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Na Fig. 2-13a, podemos ver um típico resultado da dependência da resistividade com a temperatura. Para esta amostra a temperatura crítica supercondutora vale $T_c = 15,3\text{K}$ com pequena largura de transição de $\sim 0,5\text{K}$. Na Fig. 2-13b, vemos a anomalia na medida da capacidade calorífica (C_p) devido a supercondutividade. Os dados experimentais foram ajustados com o polinômio $C_p/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4$, onde γ e β são os coeficientes de calor específico eletrônico e da rede cristalina (fonons). O termo δ serve para ajustar o polinômio a uma pequena curvatura acima da T_c . Os valores estimados para a densidade de estados ao nível de Fermi e para a temperatura de Debye foram: $N(E_f) = 2,27$ (estados/eV.mol) e $\theta_D = 415$ K, respectivamente.

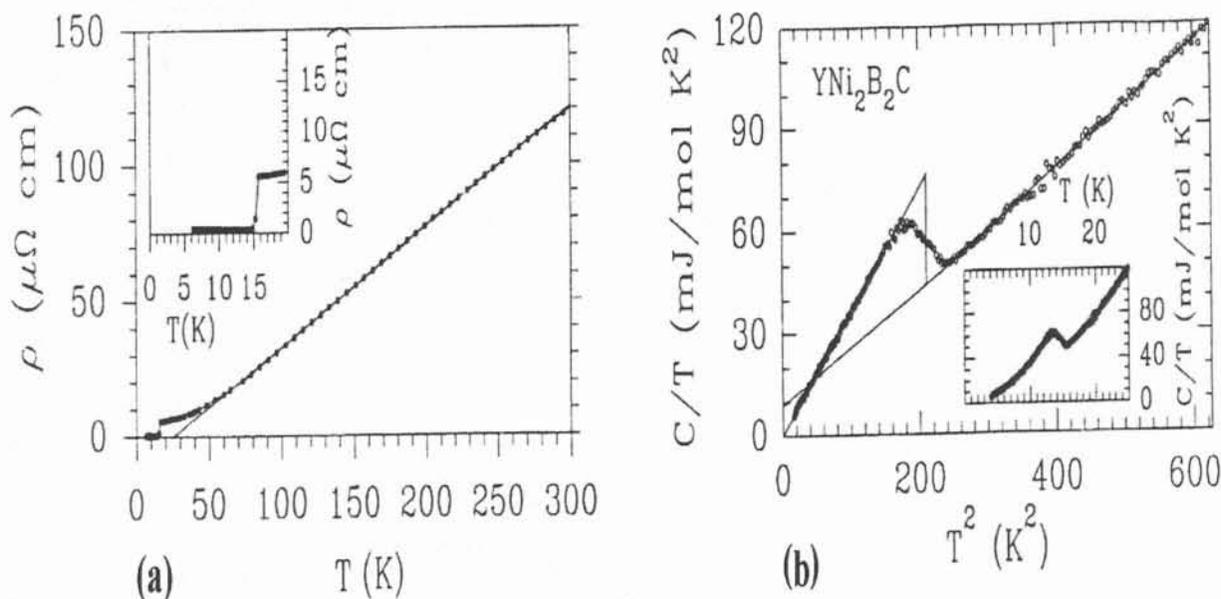


Figura 2-13: Em (a), vemos a dependência da resistividade com a temperatura para o borocarbeto $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. No gráfico interno, vemos a temperatura de transição supercondutora T_c . Em (b), o gráfico mostra a anomalia supercondutora que se manifesta na medida da capacidade calorífica molar C_p/T como função de T^2 . No gráfico interno, vemos C_p/T como função de T . Os pontos experimentais que caem na faixa de temperatura de $16\text{K} < T < 22\text{K}$ foram ajustados ao polinômio $C_p/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4$. Os valores dos parâmetros ajustados estão comentados no texto⁽²⁰⁾.

Neste mesmo trabalho, C. Godart e colaboradores⁽²⁰⁾ obtiveram um resultado muito controverso encontrando um momento magnético associado ao sítio do níquel, valendo $0,18\mu_B$, através da medida da susceptibilidade magnética que apresentava um comportamento tipo Curie-Weiss no estado normal. Já que é muito difícil separar quimicamente o elemento ytrio puro dos demais terras-raras e que dificilmente conseguimos fabricar um borocarbeto sem impurezas de outras terras-raras, podemos supor que este valor de momento magnético atribuído ao níquel esteja superestimado. Há muitos resultados contraditórios a respeito do possível momento magnético carregado pelo níquel, porém, se este existe, ele pouco contribui para o magnetismo deste composto^(35,42).

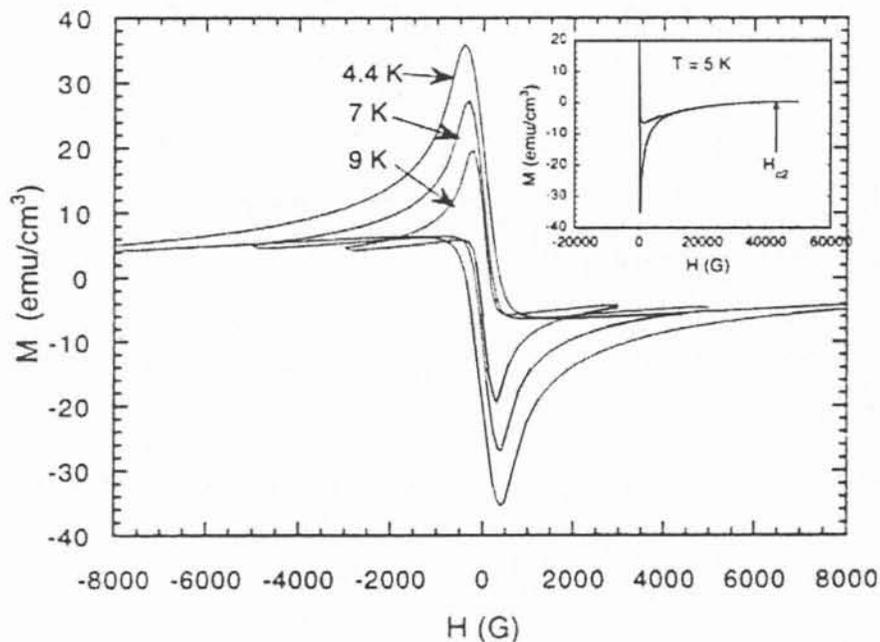


Figura 2-14: Resposta magnética do borocarbeto YNi_2B_2C em $T = 4,4K$, $7K$ e $9K$ ⁽⁴³⁾. No gráfico interno, temos a medida até altos campos mostrando o campo crítico superior H_{c2} .

O valor de $\delta C_p / \gamma T_c = 3,6$ ⁽²⁰⁾ foi estimado na temperatura crítica supercondutora T_c (onde δC_p é o salto no calor específico em T_c e $\gamma = 8,9mJ/molK^2$)⁽²⁰⁾. Este resultado é maior que o valor de 1,43 da teoria BCS, indicando que o composto YNi_2B_2C é um supercondutor de forte acoplamento elétron-fonon. A energia do gap supercondutor em temperatura nula é próxima de $29 K$ ⁽⁴⁴⁾, similar aos valores dos compostos A15, sugerindo um mecanismo de pareamento supercondutor do tipo convencional mediado por fonons.

R. Prozorov e colaboradores mediram a resposta magnética⁽⁴³⁾ destes compostos (ver Fig. 2-14). O resultado é consistente com o comportamento de um material supercondutor tipo II convencional e a densidade de corrente crítica foi retirada dos laços de histerese magnética usando o modelo de Bean que será discutido no capítulo 3 deste trabalho. O gráfico da Fig. 2-15 mostra a dependência da densidade de corrente crítica supercondutora com o campo magnético aplicado sobre a amostra. A corrente decai muito rapidamente com o aumento do campo, porém no estado remanente $J_c \sim 2,5 \times 10^3 A/cm^2$ em $T = 4,4 K$, três ordens de grandeza menor que para os supercondutores de alta temperatura crítica. Estes resultados sugerem a ocorrência de fracos centros de aprisionamento de vórtices neste composto.

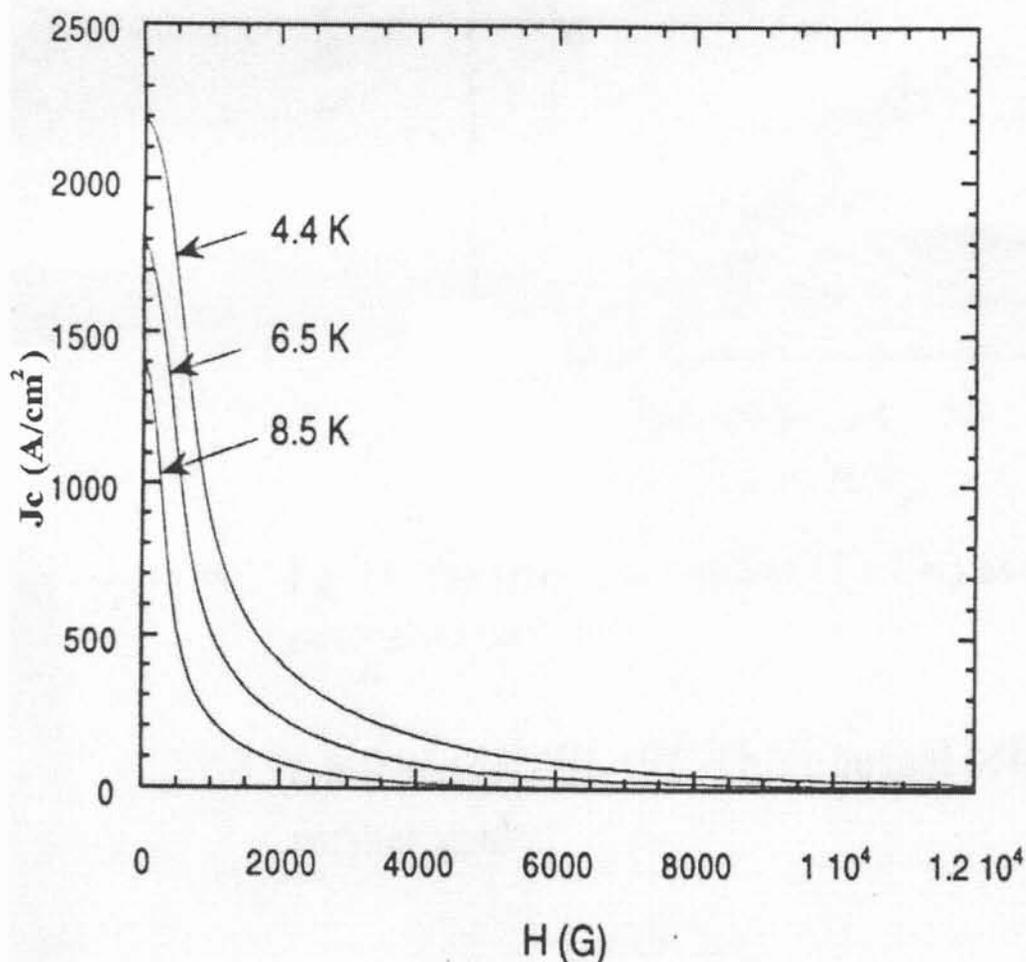


Figura 2-15: Densidade de corrente crítica supercondutora para o sistema YNi_2B_2C em $T = 4.4K, 6.5K$ e $8.5K$ ⁽⁴³⁾ contra o campo magnético aplicado. Aqui J_c está em A/cm^2 , a magnetização irreversível em e.m.u./ cm^3 e os comprimentos estão em cm.

Como nos outros borocarbeto, este composto tem alta anisotropia cristalina, entretanto, o comportamento do campo crítico H_{C2} obtido por medidas de magnetização em amostras monocristalinas não evidencia esta anisotropia⁽¹⁹⁾.

Outro fato interessante ocorre na dependência do campo crítico inferior H_{C1} com a temperatura para algumas amostras policristalinas. Como vemos na Fig. 2-16, existe uma região de temperaturas em que ocorre uma mudança na concavidade da curva, bem descrita pela forma quadrática familiar retirada do modelo termodinâmico de dois-fluidos desenvolvido por Gorter-Casimir^(45,46) $H_{C1}(T) = H_{C1}(0)(1 - t^2)$ onde $t = T/T_C$ é a temperatura reduzida.

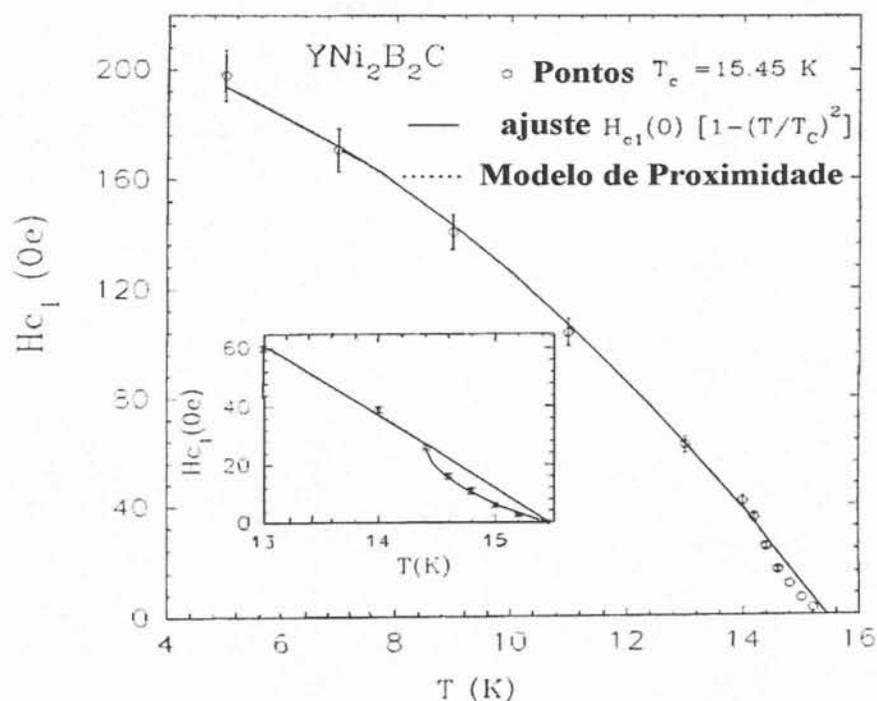


Figura 2-16: Variação do campo crítico inferior (H_{c1}) com a temperatura para o composto YNi_2B_2C . A linha sólida corresponde ao ajuste polinomial $220 [1 - (T/15,45)^2] Oe$. O gráfico interno mostra o comportamento próximo da temperatura crítica supercondutora (T_c)⁽⁴⁷⁾.

A mudança ocorre acima da temperatura de 14,4K e é atribuída a efeitos de intergranularidade. Medidas de microscopia eletrônica^(47,48) mostram que podem ocorrer regiões intergranulares da amostra que contenham boro ou carbono em estequiometria diferente da estequiometria intragranular. Sendo assim, as regiões intra e intergranulares podem ter diferentes respostas magnéticas, surgindo duas temperaturas críticas, uma para a supercondutividade intragrão e outra para o acoplamento entre os grãos. A interpretação física consiste em admitir que os valores de H_{c1} acima de 14,4K correspondem a uma penetração preferencial do campo externo aplicado nas regiões intergranulares e o ajuste mostrado na Fig. 2-16 corresponde a valores de campo em que há penetração nas regiões intragranulares. Assim, no intervalo de 14,4K até 15,45K, o comportamento de H_{c1} é uma manifestação da supercondutividade na região intergrãos devido a efeitos de proximidade⁽⁴⁷⁾. Tais efeitos podem ocorrer quando duas regiões macroscópicas supercondutoras estão fracamente acopladas e as fases do parâmetro de ordem supercondutor tornam-se iguais. Assim sendo, os pares de Cooper podem tunelar de um grão ao outro. Dois supercondutores, acoplados deste jeito, formam uma junção Josephson e o acoplamento entre eles é descrito como “*weak links*”.

No estudo de amostras monocristalinas destacamos o aparecimento do efeito de pico “*peak effect*”, veja Fig. 2-17, existente nas medidas de resposta magnética d.c. pouco abaixo do campo H_{c2} ⁽⁴⁸⁾ na região reversível para campo aplicado paralelo ao eixo-a e ao eixo-c.

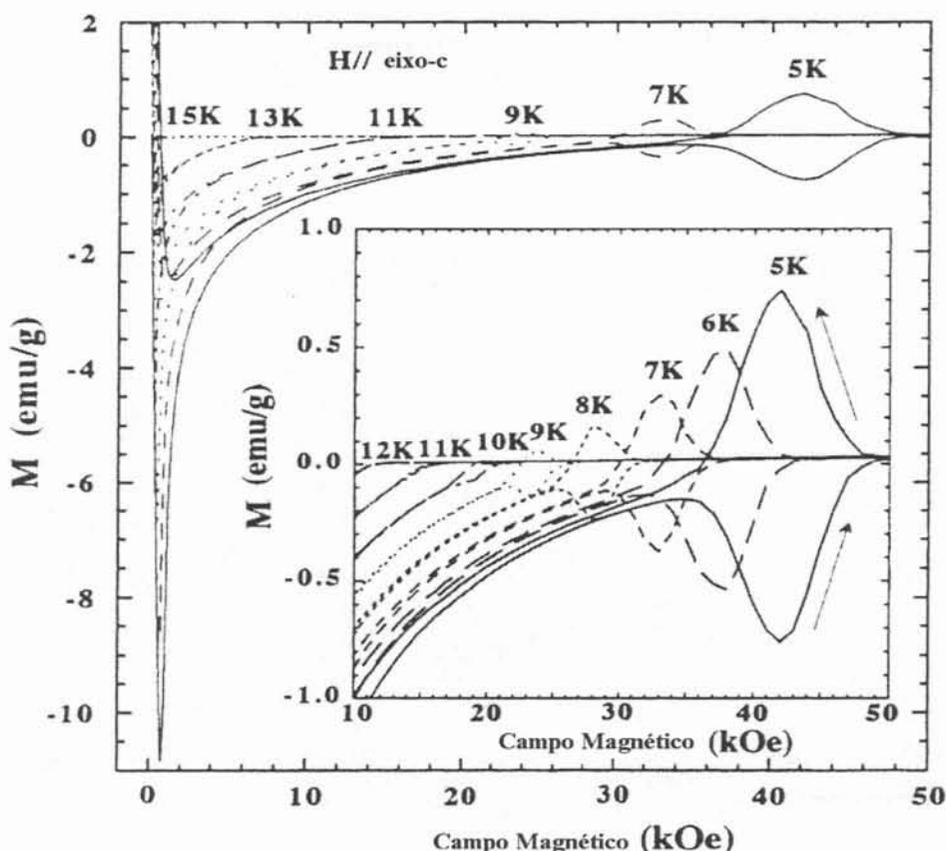


Figura 2-17: Dependência em temperatura das curvas de resposta magnética para monocristais de $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com campo externo aplicado na direção do eixo-c⁽⁴⁸⁾. O gráfico interno mostra a resposta magnética na vizinhança do efeito de pico numa escala expandida.

É interessante notar que este efeito é relatado na literatura apenas em monocristais, perdendo a intensidade quando vamos para um cristal com poucos subgrãos até desaparecer totalmente no caso policristalino. Este comportamento pode estar associado a um efeito de aprisionamento de vórtices supercondutores, provavelmente na fronteira de grão, porém sua origem não é ainda bem entendida.^(10,11)

F. Gompf⁽⁴⁹⁾ investigou a densidade de estados de fonons para o borocarbeto $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, ver Fig. 2-18, por meio de técnicas de espalhamento inelástico de neutrons e analisou os espectros vibracionais por meio de modelos de cálculos de dinâmica de rede. O trabalho verificou também que a substituição seletiva do elemento níquel por cobalto leva a uma forte redução da T_c até o desaparecimento da supercondutividade quando 30% de Ni é substituído por Co. A principal mudança proporcionada pela entrada de Co na estrutura é a mudança que ocorre no espectro de vibração do elemento B e acarretando um enfraquecimento do acoplamento elétron-fonon.

Estão mencionados na literatura as seguintes fases espúrias que podem ocorrer durante a fabricação do composto $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, listadas por ordem decrescente de ocorrência: YB_2C_2 , YNiBC , Ni_3C , Ni_2B , YNi_2 , Ni_3B , YNi_4 , Y_2C_3 , Y_5C_6 , YNi_3B_6 e $\text{YNi}_4(\text{B,C})_x$. A primeira fase citada reage fortemente com a umidade,⁽⁴⁸⁾ podendo levar a deterioração das amostras caso ela esteja presente.

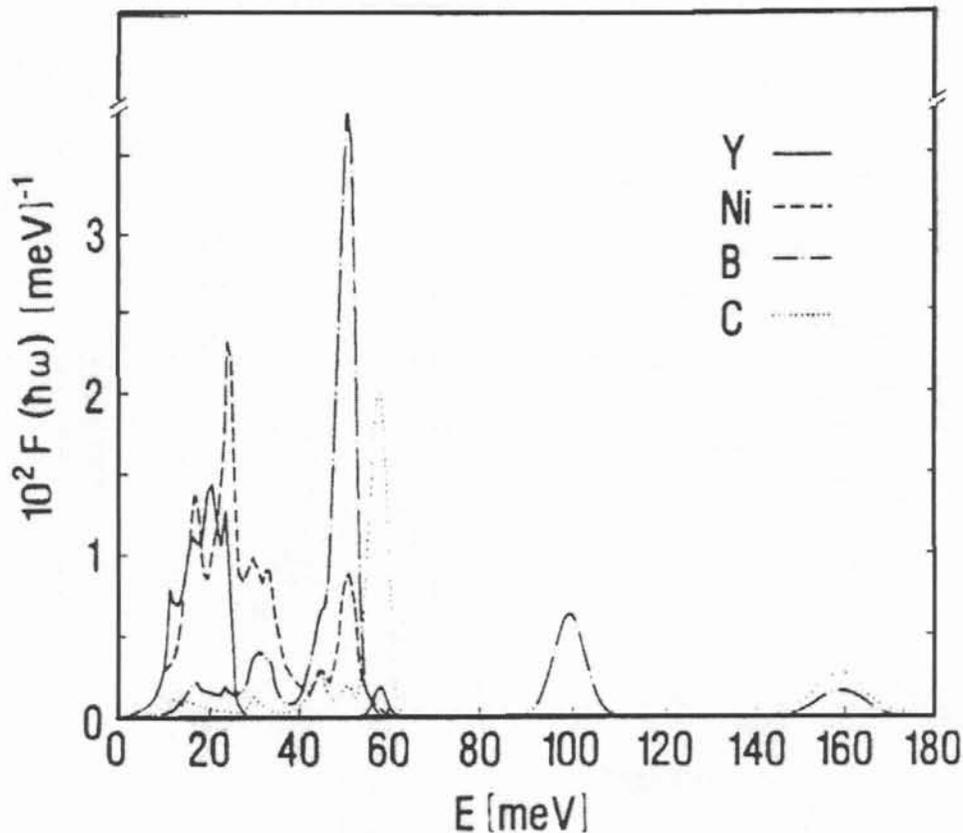


Figura 2-18: Espectro da densidade de estados de fonons $F(\hbar\omega)$ para o composto $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ obtido por técnicas de espalhamento inelástico de neutrons⁽⁴⁹⁾.

Encontramos na literatura muitos trabalhos^(50,51) onde é feita a substituição, de forma seletiva, do elemento Ytrio por elementos terras-raras, magnéticas ou não, e o elemento de transição níquel por outros átomos 3d. No caso da substituição no sítio do ytrio, procura-se estudar o efeito da desordem sobre as propriedades estruturais cristalinas, magnéticas e de transporte eletrônico no estado supercondutor e na fase normal. Tomando por exemplo o caso $(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ⁽⁵⁰⁾ temos um decréscimo linear da temperatura de transição supercondutora com o aumento da quantidade do elemento Ho. Este comportamento é interpretado pela teoria de Abrikosov-Gorkov que prediz uma dependência linear da T_c com a densidade de momentos magnéticos de Ho e também com o fator de de Gennes para o elemento Ho (ver Fig. 2-19):

Este é um sistema considerado modelo para o estudo da coexistência entre magnetismo e supercondutividade nos borocarbeto.

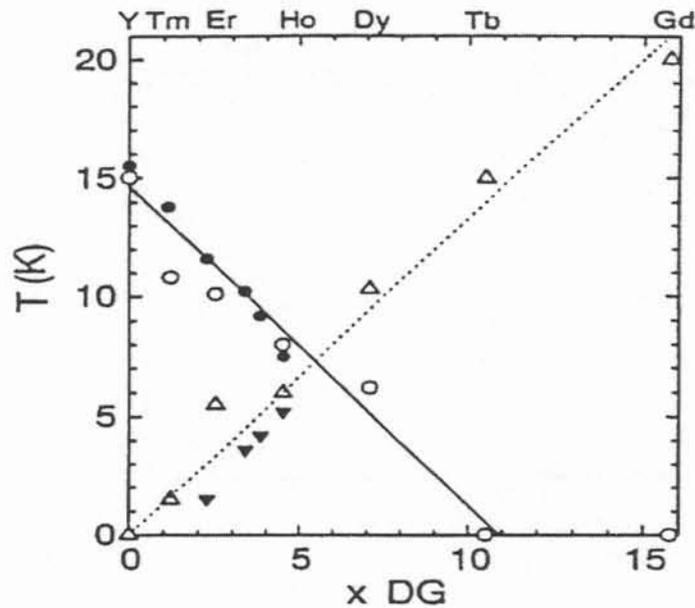


Figura 2-19: Temperatura de transição supercondutora T_C (—) e a temperatura de Néel T_N (---) versus o parâmetro ($x DG$) com a concentração x e o fator de de Gennes $DG = (g-1)^2 J(J+1)$. Os símbolos (● - T_C , ▼ - T_N) referem-se a família $(Ho_x Y_{1-x})Ni_2B_2C$ e os símbolos (○ - T_C , △ - T_N) referem-se a série de compostos RNi_2B_2C ⁽⁵⁰⁾.

Outro sistema interessante é o $(Y_{1-x}Lu_x)Ni_2B_2C$ ⁽⁵¹⁾ onde a temperatura crítica supercondutora decresce com o aumento da concentração de Ytrio, passando por um mínimo no diagrama, quando temos a composição com $x = 0,5$ [Fig. 2-20], onde $T_C = 14,5$ K. Fica clara a influência da substituição de um elemento não magnético sobre a T_C . O seu mais alto valor é observado para o composto sem ytrio com as distâncias Ni-Ni valendo 2,49 angstroms. Na interpretação dos autores, a inserção de um elemento com tamanho atômico diferente altera significativamente as distâncias Ni-Ni no plano e consequentemente a estrutura eletrônica de bandas dominada predominantemente pelos elétrons 3d do níquel.

Encontramos ainda sistemas $(Y_{1-x}R_x)Ni_2B_2C$ com $R = Tb, Gd, Dy, Ce$ e Er , onde vários outros fatos físicos interessantes foram vistos.

No caso de substituição no sítio do níquel, dois compostos pseudo-quaternários foram bastante explorados na literatura; $Y(Ni_{1-x}Co_x)_2B_2C$ e $Y(Ni_{1-x}Cu_x)_2B_2C$. Para o sistema com cobalto temos solubilidade em toda a faixa de concentração e não foi visto nenhum momento magnético nos sítios ocupados pelos elementos dopantes. A completa substituição do níquel por cobalto significa remover um elétron por átomo de Co. Numa aproximação do tipo banda rígida (quando assumimos que a curva da densidade de estados eletrônicos não muda sua forma significativa ao substituirmos os elementos), a energia de Fermi deve ser deslocada para energias mais baixas. Para o caso do elemento cobre, ocorre o contrário (ver Fig 2-21).^(52,53)

Cálculos de estrutura de banda eletrônica, usando a aproximação de supercélula, apontam para uma grande contribuição dos elétrons 3d do níquel para a supercondutividade. Esta contribuição é responsável pelo aparecimento de um pico na densidade de estados eletrônicos, DOS, ao nível de Fermi com cerca de 50% vindos somente do elemento de transição⁽⁵²⁾, ver Fig. 2-21.

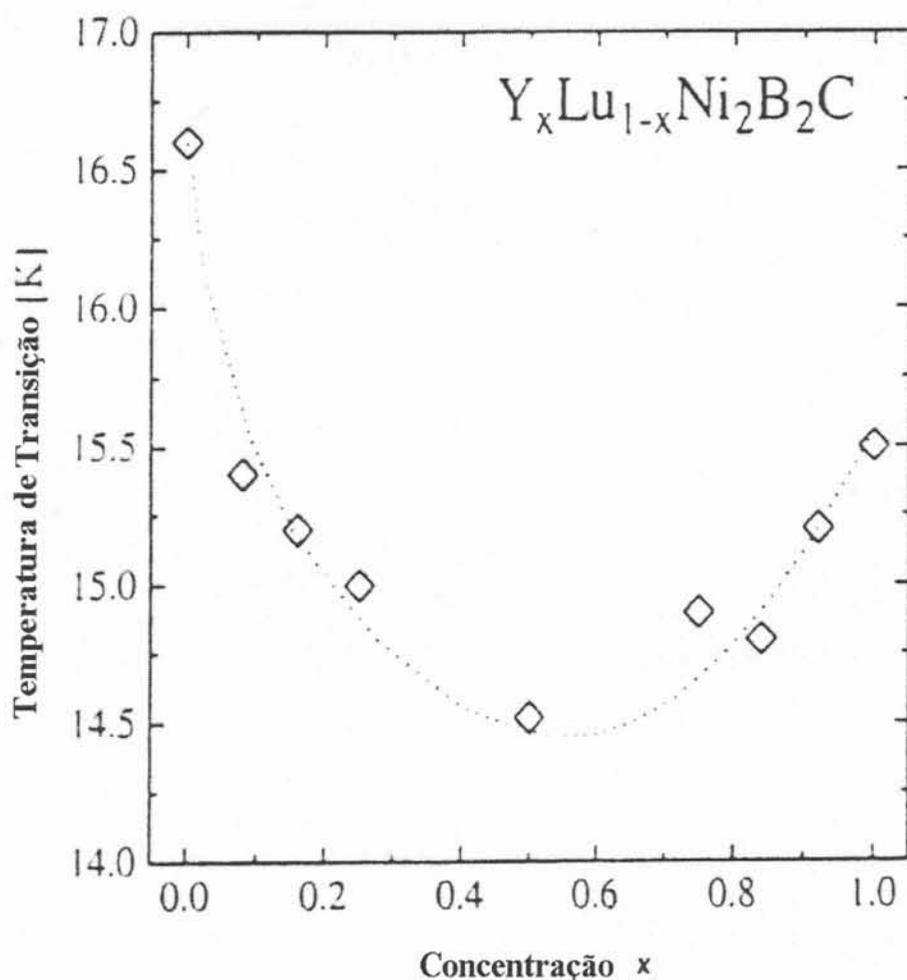


Figura 2-20: Variação da temperatura de transição supercondutora (T_c) da família de compostos $(Y_xLu_{1-x})Ni_2B_2C$ com a concentração do elemento Ytrio⁽⁵¹⁾.

Em ambas as substituições, ocorre uma mudança na distância entre os átomos de níquel, gerando um decréscimo na densidade de estados ao nível de Fermi e, possivelmente ocorra também uma mudança na intensidade do acoplamento elétron-fonon⁽⁵³⁾. Este fato acaba acarretando uma diminuição da T_c com o aumento da concentração de cobalto ou cobre.

Outro sistema estudado foi $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$ ⁽⁵⁴⁾. Como nos dois casos anteriores, o elemento Fe não adquire momento magnético quando é substituído no composto. Encontramos ainda pseudos-quaternários contendo paládio e platina⁽⁵⁵⁾ no sítio do níquel, que agem também alterando as propriedades cristalinas da camada Ni_2 e suprimindo a T_c , mas nenhum momento magnético foi visto no sítio do elemento 3d.

A queda da T_c observada no borocarbeto $Y(Ni_{1-x}T_x)_2B_2C$ onde $T = Co$ ou Fe (impurezas com diferença de carga e sem momento magnético no composto) poderia ser interpretada como um caso típico de efeito de carga em um supercondutor com função de onda de caráter não esférico associada ao par supercondutor.

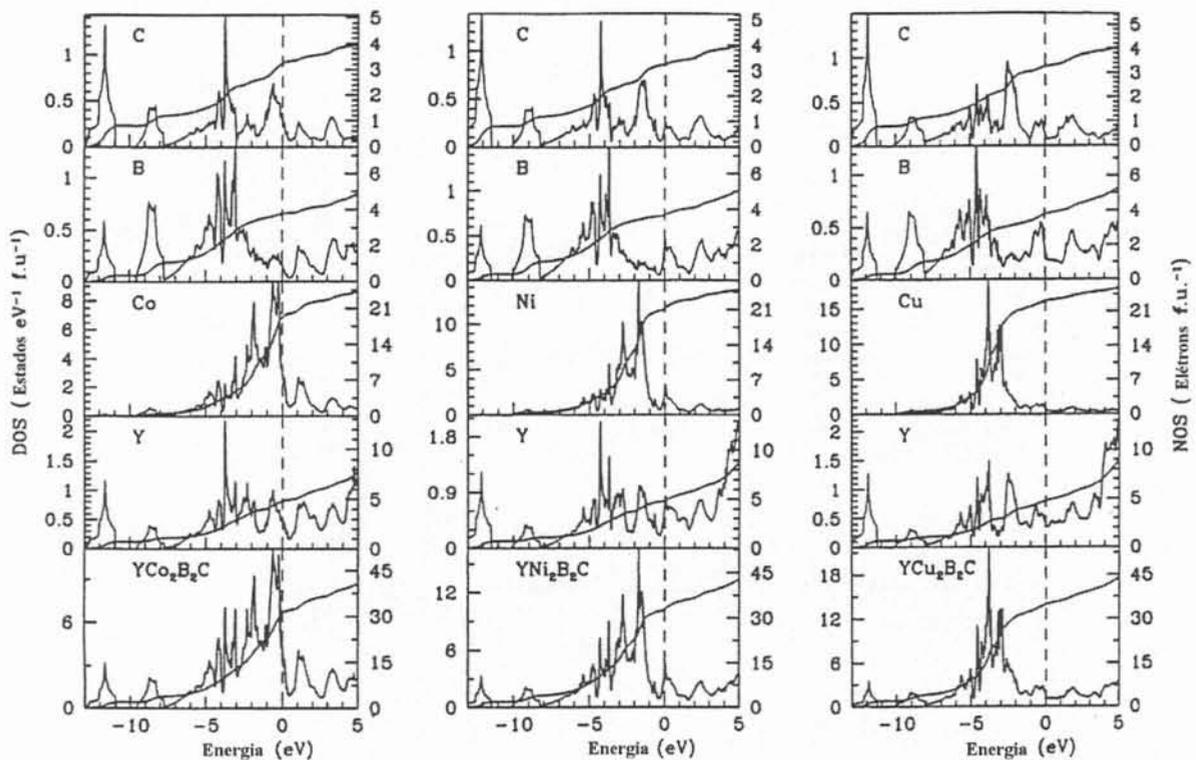


Figura 2-21: Densidade de estados eletrônicos e número de elétrons total e projetados por sítio para YTi_2B_2C ($T = Co, Ni, Cu$). A linha tracejada representa a energia de Fermi (E_F)⁽⁵²⁾.

A Tab. 2-2 informa mais alguns parâmetros físicos importantes para o caso de amostras policristalinas e nos permitirá a comparação com alguns de nossos dados mais adiante.

a_0 0 (Å)	c 0 (Å)	T_C (K)	ρ_0 (*) ($\mu\Omega cm$)	λ (0) 0 (Å)	ξ (0) 0 (Å)	θ_D (K)	κ	J_C (A/m ²)	$H_{C1}(0)$ (Oe)	$H_{C2}(0)$ (T)	Ref.
3,528	10,559	15,45	4 - 5	1630	80	489	20	1×10^8 (4,2K)	220	6,4	56,57 58,59
3,526	10,534	15,60	4,0	1030	81	490	13	2.5×10^7 (4,4K)	369	6,0	60,61 58,59
3,526	10,542	15,20	3,0	710	60	490	12	1×10^8 (5,0K)	800	9,0	62,63 64,66
3,525	10,532	15,50	4,6	1500	100	415	15	-	230	3,2	20,49 65,67

Tabela 2-2: Parâmetros físicos relativos a YNi_2B_2C : parâmetros de rede (a_0 e c); temperatura de transição supercondutora (T_C); resistividade residual (ρ_0); comprimentos de penetração e coerência (λ e ξ); temperatura de Debye (θ_D); parâmetro de Ginsburg-Landau (κ); corrente crítica supercondutora (J_C); campos críticos magnéticos inferior e superior, H_{C1} e H_{C2} , extrapolados para $T = 0K$.

* Valor retirado da curva de resistividade elétrica numa temperatura pouco acima da T_C .

Obs. Por brevidade, não colocamos aqui as técnicas que foram empregadas para obter cada um dos parâmetros da tabela.

Capítulo 3

Aspectos Teóricos Relativos a Supercondutividade e Magnetismo

a) Introdução

Procura-se, neste capítulo, oferecer ao leitor uma breve revisão das idéias centrais que dão suporte e embasamento teórico para as posteriores discussões dos resultados obtidos neste trabalho. Em particular, apresentamos as teorias fenomenológicas macroscópicas fundamentais do estado supercondutor e o Modelo de estado crítico de Bean. Apresentamos também o modelo criado para descrever as propriedades da resistividade elétrica usando a teoria do transporte eletrônico no estado normal, baseada na equação de Boltzmann e na função espectral elétron-fonon $\alpha^2 F(\omega)$. Finalmente, discutimos de forma sucinta idéias clássicas contidas no magnetismo de elétrons itinerantes (ou magnetismo de banda), os conteúdos fundamentais envolvidos na descrição de sistemas desordenados via aproximação do potencial coerente CPA (Coherent Potential Approximation) e o modelo de duas sub-redes.

b) Aspectos Clássicos Gerais sobre Supercondutividade

i) As Teorias Fenomenológicas de London e Ginzburg-Landau

A Teoria de London

Os irmãos F. e H. London⁽⁶⁸⁾, em 1935, foram os primeiros a introduzir uma teoria macroscópica e fenomenológica que permite descrever o efeito Meissner (expulsão total do fluxo magnético do interior da amostra) de forma quantitativa, explicando com sucesso a eletrodinâmica dos supercondutores. O modelo supunha que para temperaturas menores que a temperatura crítica supercondutora, T_c , uma fração dos elétrons dentro de um material supercondutor tinha um comportamento normal e que a outra fração restante exibia um comportamento diferente que seria responsável pelas propriedades supercondutoras. Da densidade total de elétrons, n , o modelo considera que uma fração $n_s(T)$ é constituída de superelétrons. Este número tende a zero quando a temperatura se aproxima da T_c . Os superelétrons não são espalhados por impurezas ou fonons e, por isso, não contribuem para a resistividade. As partículas supercondutoras quando submetidas a um campo elétrico, não obedecem às leis de Ohm, sendo aceleradas sem dissipar energia de acordo com a equação de movimento:

$$m^* \frac{d\vec{v}_s}{dt} = e^* \vec{E} \quad (3.1)$$

onde $m^* = 2m$ (m é a massa do elétron), $e^* = 2e$ (e é a carga do elétron) e \vec{v}_s são respectivamente a massa, a carga e a velocidade dos portadores supercondutores. A densidade de corrente associada às superpartículas é então dada por:

$$\vec{j}_s = n_s e^* \vec{v}_s \quad (3.2)$$

e obedece à equação:

$$\frac{d\vec{j}_s}{dt} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \vec{E} \quad (3.3)$$

que é uma equação importante na proposta teórica de London. Esta equação pode ser reescrita, formalmente, aplicando o operador rotacional, como:

$$\frac{d}{dt}(\nabla \times \vec{j}_s) = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \nabla \times \vec{E} \quad (3.4)$$

Usando a lei de Faraday ($\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$) junto com a equação (3.4) e adotando o sistema MKS de unidades, obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \vec{j}_s + n_s \frac{\mu_0 e^{*2}}{m^*} \vec{h}) = 0 \quad (3.5)$$

onde a indução magnética microscópica local foi representada da forma $\vec{B}_{mic} = \mu_0 \vec{h}$, sendo μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo. Usando a lei de Ampère ($\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$), juntamente com a equação (3.5), encontramos as condições que determinam os campos magnéticos e as densidades de corrente num condutor perfeito:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \nabla \times \vec{h} + n_s \frac{\mu_0 e^{*2}}{m^*} \vec{h}) = 0 \quad (3.6)$$

Estas condições são compatíveis com um \vec{h} arbitrário e independente do tempo. Como este resultado obtido ainda não descreve o efeito Meissner, os irmãos London restringiram as soluções da equação (3.5) e (3.6) para os casos em que não apenas a derivada temporal é nula mas também a expressão entre parênteses é nula. Sendo assim, chegamos à solução que conduz ao efeito Meissner, à definição do comprimento de penetração e a uma relação entre supercorrente e o potencial vetor \vec{A} :

$$(\nabla \times \nabla \times \vec{h} + n_s \frac{\mu_0 e^{*2}}{m^*} \vec{h}) = 0 \quad (3.7)$$

Usando a igualdade vetorial $\nabla \times \nabla \times \vec{h} = -\nabla^2 \vec{h} + \nabla(\nabla \cdot \vec{h})$ e sabendo que o divergente de \vec{h} é nulo pela lei de Gauss do magnetismo ($\nabla \cdot \vec{B} = 0$), obtemos a famosa equação da teoria de London:

$$\nabla^2 \vec{h} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{h} \quad (3.8)$$

Assim, se consideramos um material supercondutor em ($T < T_c$) e sobre ele aplicamos um campo magnético \vec{h} , a penetração deste campo no material obedecerá a equação (3.8), onde

$$\lambda_L = \left(\frac{m^*}{n_s(T) \mu_0 e^2} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

é o chamado comprimento de penetração de London, que é um dos parâmetros mais importantes na caracterização do estado de supercondutividade, e que dá uma medida da extensão em que a indução magnética penetra na amostra.

Se admitimos que o campo magnético seja aplicado paralelo a uma superfície plana e infinita de uma amostra cujo fator desmagnetizante seja nulo, o problema fica unidimensional e a equação de London se torna:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} h \quad (3.10)$$

com solução do tipo:

$$h = h_a e^{-x/\lambda_L} \quad (3.11)$$

onde h_a é o valor de indução magnética no exterior da amostra. A Fig. 3-1 ilustra como penetra o campo magnético no interior da amostra.

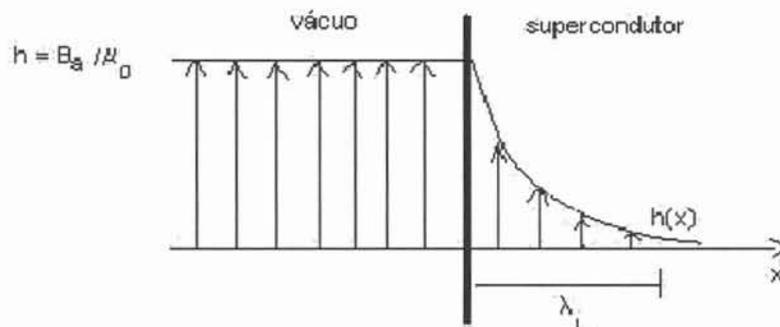


Figura 3-1 - Penetração do campo magnético dentro de uma amostra de material supercondutor. A indução magnética $h(x)$ cai, pois, exponencialmente dentro do material, tornando-se igual a h_a/e para $x = \lambda_L$.

O campo $\vec{h}(x)$ no interior do supercondutor é essencialmente rotacional dentro do comprimento de penetração λ_L , a ele estando associada uma corrente supercondutora \vec{j}_s , expressa pela lei de ampère ($\vec{j}_s = \nabla \times \vec{h}$).

Usando a equação (3.7) e a lei de Ampère, podemos demonstrar que:

$$\nabla^2 \vec{j}_s + \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{j}_s = 0 \quad (3.12)$$

o que aponta para o fato de que as supercorrentes \vec{j}_s , denominadas correntes de blindagem, se limitam a uma camada delgada e superficial do supercondutor, cuja espessura é da ordem do comprimento de penetração de London.

Podemos encontrar também a relação explícita entre as supercorrentes e o potencial vetor \vec{A} . Como $\mu_0 \vec{h} = \nabla \times \vec{A}$, da relação (3.7) vem:

$$\vec{j}_s(r) = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{A}(r) \quad (3.13)$$

Veremos mais tarde que estas supercorrentes podem ser calculadas através de medidas de magnetização em temperatura finita dentro da fase supercondutora do material.

Pode-se interpretar os resultados obtidos anteriormente da forma que se segue.

Se aplicamos um campo magnético a um supercondutor no estado normal, ($T > T_c$), e em seguida o resfriamos passando pela transição supercondutora, veremos uma expulsão abrupta do fluxo magnético do interior do material quando $T = T_c$. Se supomos uma amostra já em regime supercondutor, ao aplicarmos um campo magnético homogêneo e uniforme sobre a amostra ocorrem, pois, os seguintes fenômenos:

1) Durante o intervalo de tempo em que o campo externo cresce de zero até seu valor máximo sua variação temporal acarreta o surgimento de um $\nabla \times \vec{E}$ no interior da amostra.

2) Este campo rotacional estabelece a corrente (também rotacional) supercondutora, \vec{j}_s .

3) Após estabilizar no tempo o valor máximo do campo \vec{H} , a corrente supercondutora rotacional permanece constante (persistente), na superfície do material.

4) Esta corrente é responsável pela formação de um campo magnético dentro da amostra, de caráter diamagnético (oposto à ação do campo externo), que tende a anular o vetor \vec{B} no volume do supercondutor (exceto na porção da amostra limitada por λ_L).

O efeito Meissner mostra que um supercondutor não é idêntico a um condutor perfeito que obedece às leis do eletromagnetismo de Maxwell. Um condutor perfeito só consegue reagir a uma variação de fluxo magnético no seu interior e não simplesmente à presença de um campo magnético estático.

A Teoria de Ginzburg-Landau (G-L)

A teoria fenomenológica, introduzida pelos russos Vitaly Ginzburg e Lev Landau⁽⁶⁹⁾ em 1950, é a melhor e mais bem sucedida descrição macroscópica da supercondutividade que temos até hoje. A teoria G-L foi desenvolvida como uma extensão da teoria anterior de Landau aplicada ao estudo da fenomenologia das transições de fase de segunda ordem, em geral. A idéia era que uma tal transição de fase poderia ser caracterizada por algum tipo de parâmetro de ordem Ψ e que a energia livre do sistema poderia ser escrita em termos deste parâmetro. Um exemplo simples de transição de fase de segunda ordem é a transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético. A magnetização espontânea da amostra se anula na temperatura crítica de Curie, T_{CM} . Este sistema tem descrição termodinâmica dada pela expansão da energia livre de Helmholtz em potências do parâmetro de ordem magnetização ($\Psi = M$), nas vizinhanças da T_{CM} . Considerando a hipótese de ser de segunda ordem a transição de fase supercondutora, o parâmetro de ordem supercondutor Ψ tem seu valor diminuindo quando a temperatura aumenta e se aproxima da temperatura crítica supercondutora (T_c), como vemos esquematizada na Fig. 3-2.

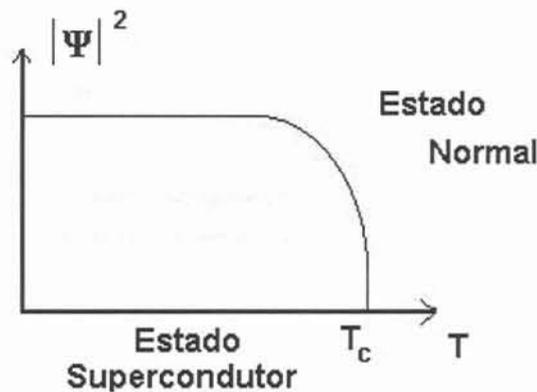


Figura 3-2 - Comportamento do parâmetro de ordem supercondutor em função da variação de temperatura.

A teoria G-L foi desenvolvida antes das teorias microscópicas para a supercondutividade. Entretanto, L. Gorgov em 1959 mostrou que, em certos limites de campo magnético e temperatura, as equações da teoria G-L podem ser obtidas usando a teoria microscópica BCS lançada em 1957 por J. Barden, L. Cooper e R. Schrieffer⁽⁷⁰⁾. A teoria de G-L é particularmente fértil ao analisar as relações do comprimento característico de coerência (ξ), a ser definido mais tarde, e de penetração (λ) com as várias propriedades do estado supercondutor.

Em sua teoria, F. London caracterizou o estado supercondutor como um estado quântico macroscópico onde não se permite que a densidade de superpartículas (n_s) varie no espaço, mas que seja função apenas da temperatura. Esta densidade se relaciona com o comprimento de penetração (medida da extensão em que a indução magnética penetra na amostra) como dado na equação (3.11).

Ginzburg e Landau generalizaram a noção de parâmetro de ordem complexo, introduzindo para este uma forma, tal que:

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = n_s(\vec{r}) \quad (3.14)$$

onde o parâmetro de ordem, $\Psi(\vec{r})$, vai decrescendo quando nos aproximamos da temperatura crítica T_c e o comprimento de penetração λ_L se torna infinito, vide equação (3.9). Este parâmetro deve também variar em resposta à aplicação de campos eletromagnéticos.

A Energia Livre de G-L

Inspirados na possibilidade de descrever as propriedades supercondutoras próximas da temperatura crítica supercondutora, G-L expandiram a energia livre de Helmholtz em função do parâmetro de ordem relacionado com a densidade de elétrons supercondutores $n_s(\vec{r})$. Entretanto, escolheram um tipo de parâmetro de ordem para descrever os elétrons supercondutores. A função é um escalar complexo do tipo:

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})| e^{i\theta(\vec{r})} \quad (3.15)$$

onde a fase $\theta(\vec{r})$ esta relacionada com as supercorrentes que circulam através do material em temperaturas abaixo da T_c e $\Psi(\vec{r})$ é não nula dentro do estado supercondutor, sendo zero dentro do estado normal do material. A versão supercondutora da expansão da densidade de energia livre de Helmholtz $f_s(\vec{r}, T)$ em termos do parâmetro de ordem da teoria de Landau $\Psi(\vec{r})$ com a presença de campo magnético \vec{h} , para sistemas isotrópicos, próximo da T_c onde $|\Psi(\vec{r})|$ é pequeno, fica:

$$f_s(\vec{r}, T) = f_N(\vec{r}, T) + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| (-i\hbar\nabla - e^* \vec{A})\Psi \right|^2 + \frac{\mu_0 \hbar^2}{2} \quad (3.16)$$

onde f_N refere-se ao estado normal, e^* e m^* são a carga e a massa dos portadores de carga, respectivamente, $\alpha(T)$ e $\beta(T)$ são dois parâmetros fenomenológicos dependentes da temperatura. Esta expansão se justifica em situações em que $|\Psi|$ é pequeno, como nas vizinhanças da temperatura crítica. Evidentemente, se $\Psi = 0$ em (3.16) temos a energia livre do estado normal. Nestas circunstâncias é aceitável o desenvolvimento da expressão da energia livre numa série de potências em $|\Psi|^2$ ou n_s , retendo apenas os termos de mais baixa ordem. A expressão para a densidade de energia livre também não pode ser dependente de $\nabla\Psi$ se estivermos tratando de sistemas isotrópicos.

O termo cúbico no módulo do parâmetro de ordem é importante para as transições de fase de primeira ordem, o que não é o caso da transição supercondutora. Por outro lado, a introdução do termo proporcional a $|\nabla\Psi|^2$ visa refletir a penalização em energia livre

causada pela variação espacial de $\Psi(\vec{r})$. Este termo é escrito em função do potencial vetor $\vec{A}(\vec{r})$ devido a presença de um campo externo aplicado e à presença de correntes geradas pelos elétrons supercondutores. Como sabemos do eletromagnetismo, $\nabla \times \vec{A} = \mu_0 \vec{h}$, onde $\mu_0 \vec{h}$ é a indução magnética microscópica e local.

Para tornar mais fácil nossa compreensão a respeito do efeito do campo magnético na densidade de energia livre, podemos escrever o parâmetro de ordem complexo como:

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})| \exp[i\theta(\vec{r})] \quad (3.17)$$

assim, o termo que contém o gradiente e o potencial vetor na expressão (3.16) fica:

$$\frac{1}{2m^*} \left| (-i\hbar\nabla - e^* \vec{A}) \Psi \right|^2 = \frac{1}{2m^*} \left[\hbar^2 (\nabla|\Psi|)^2 + (\hbar\nabla\theta - e^* \vec{A})^2 |\Psi|^2 \right] \quad (3.18)$$

O primeiro termo na expressão acima fornece a energia associada com o gradiente da amplitude do parâmetro de ordem, enquanto o segundo termo fornece a energia cinética das superpartículas, pois

$$m^* \vec{v}_s = \vec{p}_s - e^* \vec{A} = \hbar\nabla\theta - e^* \vec{A} \quad (3.19)$$

O quinto termo da expressão (3.16) expressa a densidade de energia magnética em qualquer ponto do espaço onde existe um campo magnético.

A energia livre de Helmholtz, $F_s(T)$, é obtida pela integração sobre todo o volume da amostra (V), da densidade de energia livre $f_s(\vec{r}, T)$:

$$\int_V f_s(\vec{r}, T) d^3r = F_s(T) \rightarrow \text{energia livre} \quad (3.20)$$

Para obtermos a condição de estabilidade da teoria G-L, podemos minimizar a energia livre derivando primeiro em relação à variação do parâmetro de ordem e em segundo em relação às variações do potencial vetor \vec{A} . Procedendo assim, chegaremos até ao célebre sistema de equações diferenciais acopladas de G-L que devem ser resolvidas simultaneamente com as condições de contorno apropriadas (ver o apêndice C).

$$(1^\circ \text{ eq. G-L}) \quad \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right) \Psi \right|^2 \Psi = 0 \quad (3.21)$$

$$(2^\circ \text{ eq. G-L}) \quad \vec{j}_s = \frac{e^* \hbar}{2m^* i} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} |\Psi|^2 \vec{A} \quad (3.22)$$

A primeira equação (3.21) é de segunda ordem e não linear, pois o termo $\beta|\Psi|^2$, depende da solução. Esta equação tem semelhança formal com a equação de Schrödinger (na qual o parâmetro de ordem desempenha o papel de função de onda) e descreve a variação de $\Psi(\vec{r})$ no interior de um supercondutor, uma vez conhecido o potencial vetor \vec{A} .

A segunda equação (3.22) nos dá as correntes associadas com as partículas de carga e^* e massa m^* , ou seja, a resposta diamagnética do material supercondutor frente à aplicação de um campo magnético representado pelo potencial vetor \vec{A} .

Enquanto a primeira equação está associada ao comprimento de coerência, a segunda equação diz respeito ao comprimento de penetração de London.

Se considerarmos a equação (3.21) sem a presença de um campo externo, ou seja, tomando como zero o potencial vetor \vec{A} e supondo uma temperatura tal que o parâmetro α seja não nulo, podemos escrever a expressão como:

$$\left(\frac{\beta}{\alpha} |\Psi|^2 + \frac{1}{2m^*\alpha} (i\hbar\nabla)^2 + 1 \right) \Psi = 0 \quad (3.23)$$

a qual mostra que a quantidade $\frac{-\hbar^2}{2m^*\alpha}$ possui a dimensão de um comprimento ao quadrado.

Para entendermos fisicamente este comprimento suponhamos que possamos expressar o parâmetro de ordem como $\Psi = \Psi_0 g(r)$ onde Ψ é complexo, e $\Psi_0^2 = (-\alpha/\beta) > 0$. A função g é real. Tratando o problema em uma só dimensão, para o caso geral onde g varia espacialmente, a expressão anterior (3.23) fica escrita como função também de g :

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \frac{d^2 g}{dx^2} - g^3 + g = 0 \quad (3.24)$$

Próximo à transição, o parâmetro de ordem tende a zero, podendo-se desprezar g^3 resultando daí que o coeficiente do primeiro termo fornece um “comprimento característico de coerência” $\xi(T)$:

$$\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \right)^{1/2} \quad (3.25)$$

O comprimento característico de coerência fornece a escala típica de variação espacial do parâmetro de ordem supercondutor em unidades espaciais (x/ξ), sendo chamado de comprimento característico de coerência de G-L. Através da análise das propriedades de equilíbrio de um sistema homogêneo, pela minimização da energia livre de Helmholtz, e fazendo uma expansão do parâmetro $\alpha(T)$ em torno de T_c , que conserve o termo de mais baixa ordem, obtemos:

$$\alpha(T) = \alpha_0(T - T_c) \quad (3.26)$$

Da expressão acima, vemos que α deve trocar de positivo para negativo em ($T=T_c$), ocorrendo $\alpha < 0$, baixando a energia do sistema para ($T < T_c$). Partindo da densidade de superpartículas da teoria de London através da equação (3.9), veremos que o comprimento de penetração de London λ_L diverge na temperatura crítica supercondutora da forma:

$$\lambda_L(T) \approx (T_c - T)^{-1/2} \quad (3.27)$$

A solução homogênea para o parâmetro de ordem abaixo da T_c , dada via (3.21), possui um mínimo em:

$$n_s = |\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (3.28)$$

Podemos obter também uma expressão que relaciona os coeficientes da expansão da energia livre (3.16) com o campo crítico termodinâmico H_{CT} (campo que destrói a fase supercondutora)

$$\frac{\alpha^2(T)}{\beta} = \mu_0 H_{CT}^2 \quad (3.29)$$

Da equação (3.25), nota-se que o comprimento de coerência também diverge em T_c da forma:

$$\xi(T) \approx (T_c - T)^{-1/2} \quad (3.30)$$

Passaremos agora a mostrar as relações que ocorrem entre os parâmetros da Teoria G-L.

1°) Usando a relação (3.28) e a relação (3.29), podemos encontrar:

$$\alpha(T) = -\frac{\mu_0 e^{*2}}{m^*} H_{CT}^2 \lambda_L^2 \quad \text{e} \quad \beta(T) = \mu_0^3 \left(\frac{e^{*2}}{m^*} \right)^2 H_{CT}^2 \lambda_L^4 \quad (3.31)$$

2°) Através da primeira das equações escritas acima, podemos chegar a uma forma para o comprimento de coerência expresso em termos do quantum de fluxo magnético para os supercondutores, $\phi_0 = h/e^* = h/2e$, ficando:

$$\xi(T) = \frac{\phi_0}{2\pi \sqrt{2} \mu_0 H_{CT} \lambda_L} \quad (3.32)$$

ou

$$\xi(T) H_{CT}(T) \lambda_L(T) = \frac{\phi_0}{2\pi \sqrt{2} \mu_0} = cte \quad (3.33)$$

É também útil introduzir o famoso parâmetro de G-L, (κ), que é fracamente dependente da temperatura pois as expressões (3.27) e (3.30) divergem do mesmo jeito na T_C . Este parâmetro pode ser considerado praticamente constante e é definido como se segue:

$$\kappa = \frac{\lambda_L(T)}{\xi(T)} \quad (3.34)$$

A teoria G-L foi desenvolvida antes da teoria microscópica. Porém L. Gorkov (1959) demonstrou que, em certos limites de temperatura e de campo magnético, as equações de G-L podem ser deduzidas a partir da teoria microscópica. A teoria G-L tem um grande valor preditivo e é particularmente útil ao relacionar os comprimentos característicos de penetração (λ_L) e de coerência (ξ) com as diversas propriedades do estado supercondutor. Também a fenomenologia dos supercondutores de tipo II é basicamente descrita com a teoria G-L, cuja estrutura é especialmente adequada para tratar problemas em que a densidade de pares de Cooper $\Psi(\vec{r})$ varia rápida e acentuadamente com a posição. Em particular no centro de cada vórtice, $\Psi(\vec{r}) \rightarrow 0$.

ii) Os Supercondutores Tipo I e Tipo II

Os materiais supercondutores estão classificados de forma ampla como de tipo I ou de tipo II. O caráter não-local da eletrodinâmica dos supercondutores faz com que o livre caminho médio l , dos elétrons de condução, na fase normal, tenha um papel relevante nas propriedades dos estado supercondutor, diferenciando os dois sistemas.

Os metais puros apresentam grandes valores de l , sendo em geral classificados como de tipo I, enquanto sistemas com baixo valor para l , são pertencentes ao sistema de tipo II. Se diluirmos uma pequena quantidade de impureza na matriz de um elemento puro, é possível transformá-lo de tipo I para tipo II. Na Fig. 3-3, mostramos a variação da resposta magnética do chumbo na fase supercondutora quando diluímos impurezas de índio. Podemos ver que o sistema passa da supercondutividade de tipo I para a supercondutividade de tipo II, típica de sistemas impuros.

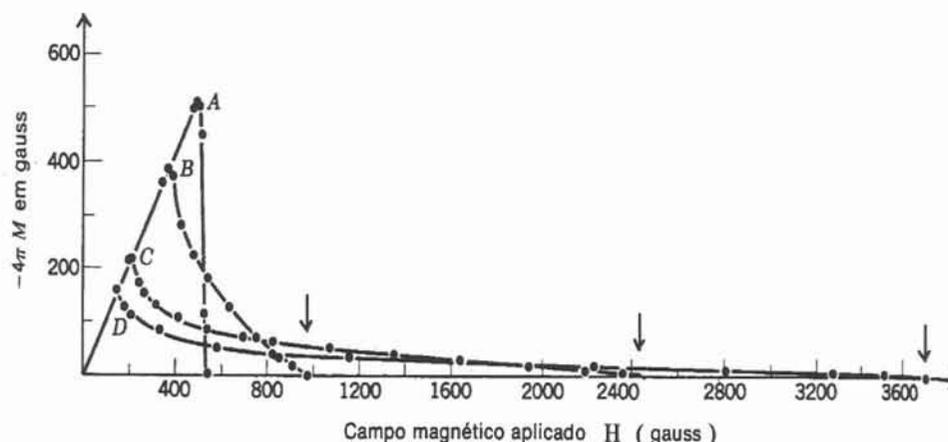


Figura 3-3— Curvas de magnetização na fase supercondutora do chumbo policristalino recozido e de ligas de chumbo-índio a 4,2K . Em (A), chumbo. Em (B), chumbo com 2,08% em peso de índio. Em (C), o chumbo recebeu 8,23% e em (D), 20,4% de índio. As setas apontam para o valor do campo crítico superior H_{c2} que destrói a supercondutividade num sistema tipo II⁽⁷¹⁾.

Existem sistemas classificados como pertencentes ao tipo II mesmo no limite em que o livre caminho médio se torna muito grande. Eles são chamados de tipo II intrínsecos. Dentre os elementos puros, V e o Nb pertencem a esta classe. Porém vários compostos intermetálicos, bem como supercondutores de alta temperatura crítica supercondutora, também se classificam aqui. A existência de sistemas de tipo II intrínsecos vem de uma forte interação de pareamento que produz um pequeno comprimento de coerência.

Supercondutores Tipo I

Quando submetemos um material supercondutor de tipo I a campos magnéticos fracos observa-se o aparecimento do efeito Meissner, isto é, o sistema

reage à presença do campo gerando correntes superficiais reativas que tornam zero a indução magnética \vec{B} no interior do volume supercondutor. Se aumentamos o valor do campo aplicado até um valor crítico o estado Meissner será deprimido e a supercondutividade acaba (veja a Fig. 3-4).

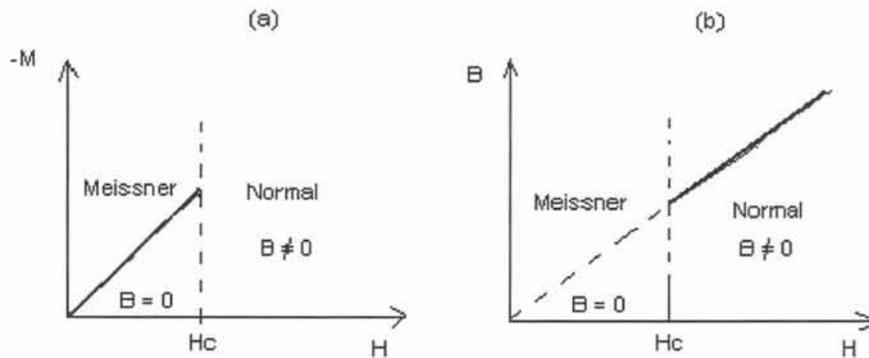


Figura 3-4- Magnetização (a) e indução magnética (b) em função da intensidade de campo aplicado H em um supercondutor do tipo I.

Os efeitos de campos fortes (próximos ao valor crítico H_C), dependem fortemente da forma da amostra. Numa situação idealizada, podemos ter amostras cilíndricas e muito longas, orientadas paralelamente às linhas de indução do campo aplicado. Sendo assim, o fator desmagnetizante é muito pequeno e pode ser desprezado (veja o apêndice A). Na realidade uma amostra real terá fator desmagnetizante diferente de zero que fará com que o campo magnético no interior e na superfície da amostra seja diferente do campo aplicado $\vec{H} = \vec{H}_a$, medido em pontos afastados da amostra. Veja para o caso de uma amostra esférica sujeita a ação de um campo magnético na Fig. 3-5.

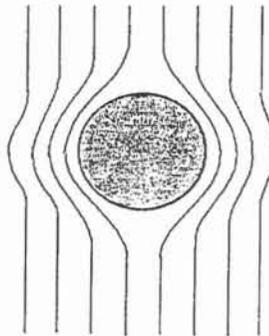


Figura 3-5- Expulsão Meissner numa amostra supercondutora de forma esférica. A expulsão do fluxo magnético do interior da esfera provoca uma deformação das linhas de indução do campo. No plano equatorial da amostra o campo torna-se superior ao valor homogêneo H_a medido numa posição afastada da esfera.

No interior da esfera, $\vec{B} = 0$ e fora dela, pela lei de Gauss $\nabla \cdot \vec{B} = 0$ e pela lei de Ampère $\nabla \times \vec{B} = 0$. Usando as condições de contorno apropriadas podemos chegar até a expressão para o campo tangencial à superfície da esfera como

$B_i = \frac{3}{2} \mu_0 H_a$ na região do equador da amostra. Lembrando que \vec{B} e \vec{H} são paralelos fora da esfera e que a componente tangencial de \vec{H} deve ser contínua na superfície de separação entre os dois meios e que a intensidade de campo interno à esfera é dada por (ver apêndice A) $H_i = \frac{1}{1-\eta} H_a$, obteremos que $\eta=1/3$ é o fator desmagnetizante de uma amostra esférica. Assim, se aplicarmos um campo externo a uma amostra esférica que chegue ao valor crítico de $\frac{2}{3} \mu_0 H_c$ o valor crítico será atingido no plano equatorial. A partir deste valor de campo aplicadas determinadas regiões da amostra se tornarão normais. Para campos aplicados H_a sobre um supercondutor tipo I de formato esférico, tais que $\frac{2}{3} H_c < H_a < H_c$ deve haver uma coexistência de regiões supercondutoras e normais, originando uma configuração denominada de *estado intermediário*. Este fato é uma característica de amostras supercondutoras tipo I que tenham fator desmagnetizante não nulo e que estejam próxima a uma transição magnética.

London introduziu o conceito de energia livre de superfície, que corresponde à uma energia extra existente na interface entre uma região normal (N) e uma região supercondutora (S) da amostra. Este conceito é de extrema importância para se caracterizar um supercondutor como do tipo I ou tipo II. No tipo I a energia da interface (N-S) é positiva estabilizando o estado Meissner. Em geral, a distribuição das duas fases na amostra pode adquirir configurações bastante complicadas dependendo da energia de superfície associadas às interfaces. No caso do supercondutor tipo I a energia de superfície é minimizada pela formação de uns poucos domínios, com dimensões espaciais relativamente grandes, de modo que a área total das interfaces seja pequena, veja a Fig. 3-6.

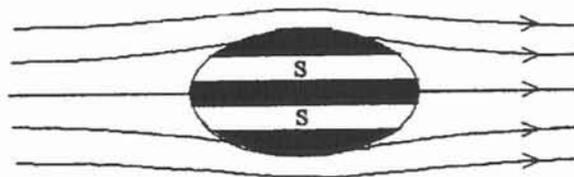


Figura 3-6- Esquema do estado intermediário para uma amostra em forma de um elipsóide. As lâminas normais e supercondutoras são indicadas.

Se a energia for negativa (tipo II) o sistema divide-se em um grande número de pequenos domínios na presença de campo, de modo a minimizar a área total das interfaces.

Supercondutores Tipo II

Os supercondutores tipo II apresentam dois campos críticos magnéticos. O estado Meissner, com exclusão total do fluxo magnético do interior da amostra, caso em que o vetor indução magnética ($\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} \equiv 0$) se anula, persiste somente até o campo crítico inferior chamado de H_{C1} , cujo valor pode ser tipicamente da ordem de dezenas ou centenas de Gauss.

Para campos acima de H_{C1} , o fluxo magnético penetra parcialmente na amostra, porém permitindo que o sistema mantenha suas propriedades de supercondução até que o campo atinja o valor crítico superior H_{C2} , que em geral é muito maior que o campo H_{C1} , podendo chegar a casa da centena de Tesla para supercondutores óxidos de alta temperatura crítica. Na região entre H_{C1} e H_{C2} , o efeito Meissner é incompleto e se estabelece na amostra o que se chama de estado misto ou estado de vórtices, que será mais detalhado posteriormente. Estes fatos estão apresentados na Fig. 3-7.

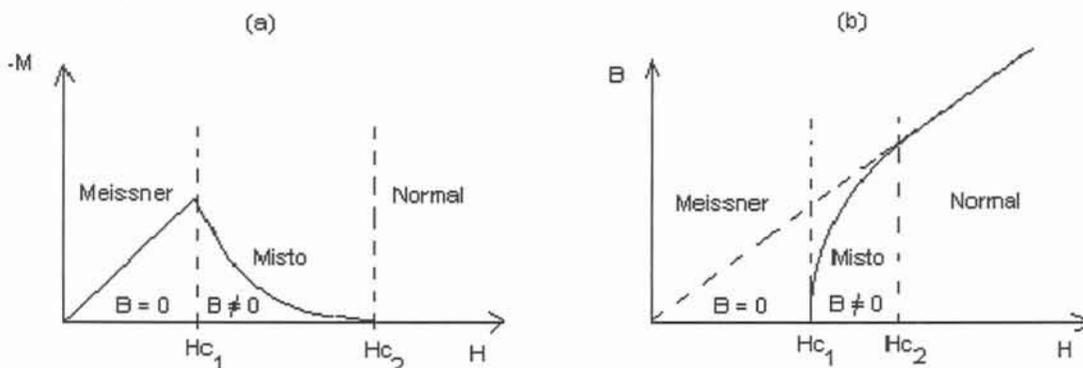


Figura 3-7 – Magnetização (a) e indução magnética (b) em função da intensidade de campo aplicado H em um supercondutor do tipo II.

Ambos os campos críticos, H_{C1} e H_{C2} , são dependentes da temperatura e se anulam na T_c . O diagrama de fases apresentado na Fig. 3-8 ilustra bem a fenomenologia de um supercondutor de tipo II:

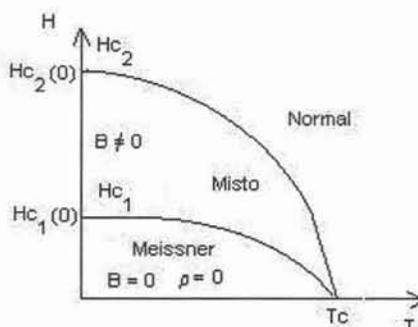


Figura 3-8 - Diagrama de fases ($H - T$) típico para um supercondutor tipo II.

Para o supercondutor Nb_3Sn , temos o valor de campo crítico inferior H_{C1} de 240 Oe⁽⁷²⁾ e campo crítico superior H_{C2} da ordem de 24 T⁽⁷³⁾. Já para o borocarbeto

YNi₂B₂C, o campo crítico H_{C1} extrapolado para T = 0 K é da ordem de 220 Oe e H_{C2} varia entre 3,2 e 9,0 T (veja a Tab. 1 do capítulo 2).

No sistema supercondutor tipo II a energia de superfície (N-S) é negativa para campos superiores a H_{C1}, favorecendo a formação de interfaces normal-supercondutor, com estrutura em forma de tubo atravessada por apenas um quantum de fluxo magnético $\phi_0 = h/2e$.

O efeito da concentração de impurezas num dado material se reflete na razão l/ξ_0 , sendo ξ_0 o comprimento de coerência da teoria BCS e l o livre caminho médio dos elétrons (distância dentro da qual deve haver correlação de fase entre os elétrons pareados), cujo valor nos supercondutores metálicos é da ordem de $10^2 < \xi_0 < 10^3$ angstroms. Se $l/\xi_0 \gg 1$, a amostra é classificada como “pura” ou “limpa” e se $l/\xi_0 \ll 1$, a amostra é dita “suja”.

O parâmetro κ de G-L, para temperatura próximas da T_c , fica:

$$\kappa = 0.96 \frac{\lambda_L(0)}{\xi_0} \text{ (limpo)} \quad \text{e} \quad \kappa = 0.715 \frac{\lambda_L(0)}{\xi_0} \text{ (sujo)} \quad (3.35)$$

onde $\lambda_L(0)$ é o comprimento de penetração de London para campo magnético nulo sobre o material.

Analisando as expressões acima e denominando $\gamma = l/\xi_0$, pode-se escrever

$$\kappa = \frac{\lambda_L(0)}{l} \gamma \text{ e vemos que sistemas com livres caminhos médios pequenos terão}$$

valores elevados para κ , e serão do tipo II. Conforme já citado anteriormente, alguns materiais, como o Nb, V, Nb₃Al, mesmo com valores elevados para o livre caminho médio dos elétrons l , são chamados de supercondutores do tipo II intrínsecos. A existência de sistemas de tipo II intrínsecos é consequência de uma forte interação de pareamento, ou seja, um pequeno comprimento de coerência.

O estado de Vórtices de Abrikosov

Em sua predição teórica para o estado de vórtices, A. A. Abrikosov⁽⁷⁴⁾ encontrou a solução para a questão da distribuição do campo magnético no interior de um supercondutor no estado misto. Ele mostrou que um arranjo de filamentos formados por regiões cilíndricas dentro da matriz do material supercondutor, teria a energia livre de Gibbs minimizada. Estes filamentos teriam a forma de caroços de forma cilíndrica, de raio igual ao comprimento de coerência ξ , paralelos às linhas de indução do campo magnético externo aplicado, no interior dos quais a supercondutividade seria suprimida, veja a Fig. 3-9.

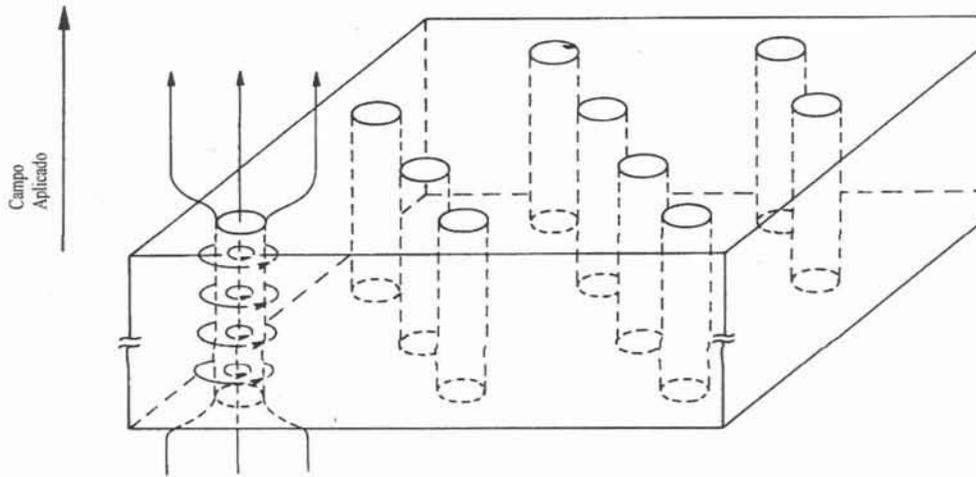


Figura 3-9 – Diagrama esquemático do estado misto

No volume supercondutor temos $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} \equiv 0$ pois a magnetização gerada pelas supercorrentes na superfície do vórtice somada com a magnetização gerada pelas supercorrentes que percorrem a superfície da amostra anulam o campo externo aplicado no volume supercondutor. No entanto, dentro do vórtice surge um campo criado pelas supercorrentes do vórtice que se soma ao campo externo. Na Fig. 3-10, vemos um vórtice isolado.

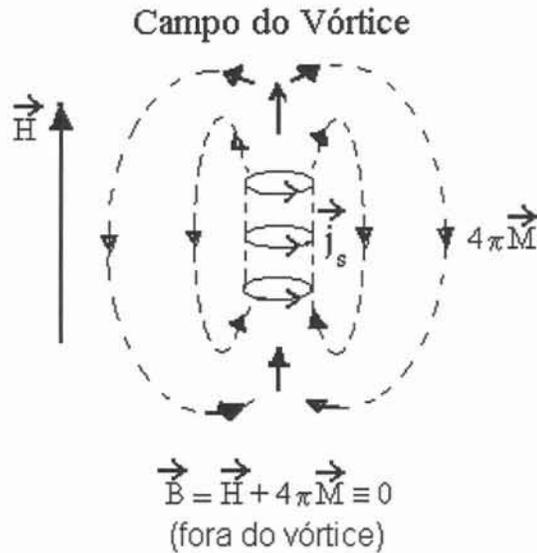


Figura 3-10 – Diagrama esquemático de um vórtice isolado dentro de um material supercondutor. Dentro do vórtice o campo magnético fica mais intenso pela soma do campo externo com o campo gerado pelas supercorrentes que se estabelecem na superfície do vórtice (\vec{j}_s); fora do vórtice o campo magnético fica menos intenso, pois a magnetização \vec{M} é anti-paralela a \vec{H} .

Na região supercondutora temos a anulação do vetor indução magnética \vec{B} . Ao redor destes caroços existe uma região também cilíndrica, concêntrica ao filamento, de raio da ordem do comprimento de penetração de London λ_L , onde circulam as correntes de blindagem. Veja a Fig. 3-11.

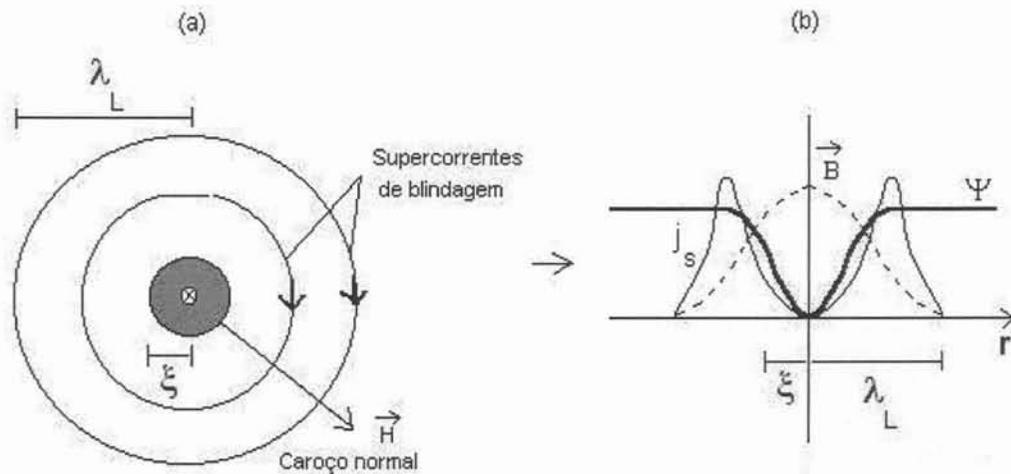


Figura 3-11 – Em (a), temos a estrutura de um vórtice de Abrikosov isolado e em (b), as supercorrentes j_s , a indução magnética B e o parâmetro de ordem supercondutor ψ nas proximidades de um vórtice.

Em cada vórtice passa exatamente um quantum de fluxo magnético, dado por $\phi_0 = h/2e = 2 \times 10^{-15} \text{ T.m}^2$ (S.I.) e a indução magnética no estado misto será $B = n\phi_0$, sendo n o número de vórtices presentes na amostra.

A distância que separa os vórtices é de $d \sim 1/\sqrt{n}$. Se tomamos campos ligeiramente superiores ao campo crítico inferior H_{C1} , d é grande pois há poucos vórtices e estes não se enxergam. Ao aumentarmos o valor de campo, cresce o número de vórtices e a separação entre eles torna-se comparável a λ_L . A partir daí a interação entre vórtices se torna importante, e se o campo for tal que $d \sim \xi$, os caroços normais começam a se sobreporem, acabando gradualmente com a fase supercondutora presente na amostra. O valor de campo magnético onde não existe mais supercondutividade caracteriza o campo crítico superior H_{C2} , levando a amostra a sofrer uma transição de fase de segunda ordem para o estado normal.

A irreversibilidade magnética num supercondutor tipo II.

Em grande parte dos supercondutores tipo II ocorrem efeitos irreversíveis, como histereses nas curvas de magnetização (veja a Fig. 3-12), relaxação magnética e remanência. Estes efeitos estão ligados à não-homogeneidade dos materiais que se estendam por regiões da ordem de ξ ou λ_L , tais como defeitos de rede, impurezas, precipitados, poros, etc...(caracterizando os supercondutores denominados “duros”), que dificultam a entrada ou saída livre dos vórtices na amostra (efeito de

aprisionamento de vórtice). Em especial, a magnetização resulta fortemente irreversível e dependente do tamanho da amostra. Devido a possibilidade de aprisionamento dos vórtices, estes supercondutores passam a ter grande interesse para fins tecnológicos, sendo capazes de suportar elevados valores de supercorrentes.

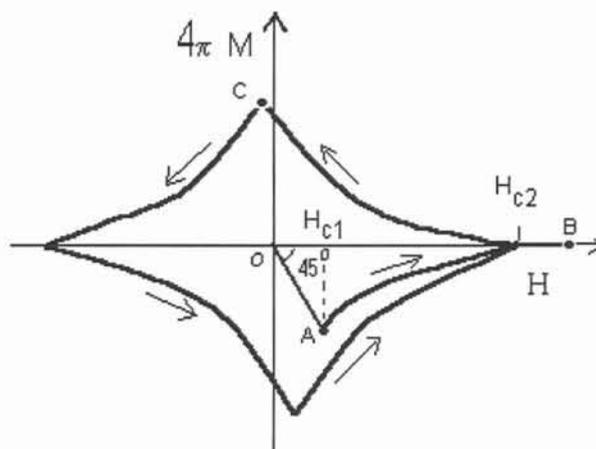


Figura 3-12 – Efeito de histerese magnética apresentado por um supercondutor do tipo II.

Na Fig. 3-12, vemos a primeira aplicação de um campo magnético externo sobre uma amostra supercondutora do tipo II. No trecho OC vemos o efeito Meissner descrito anteriormente. Aumentando a intensidade do campo externo, o sistema se auto arranja permitindo o aparecimento de vórtices cuja colaboração magnética é a favor do campo externo (antidiamagnética no interior do vórtice). Ao chegarmos ao valor de H_{C2} o campo externo destrói a supercondutividade e a partir daí o sistema fica reversível quando chegamos ao ponto B destacado sobre a curva. Se a partir daí decrescemos o valor do campo externo aplicado chegamos novamente até H_{C2} onde o estado condensado volta a existir. A tendência agora é que a população de vórtices vá caindo, permanecendo, mesmo assim, alguns vórtices presos dentro do material (aprisionados por inomogeneidades, impurezas, etc...) como vemos pelo aumento da magnetização quando vamos do ponto B até C. Neste trecho irreversível, dificilmente percebemos o sinal diamagnético. Para campos negativos aplicados sobre o material, o ciclo de entrada e saída de vórtices se repete.

Se em adição às supercorrentes de blindagem J_s , geradas pela presença de um campo magnético, for estabelecida uma corrente de transporte J_t no material, esta ficará sob a ação das forças de Lorentz (F_L) geradas pela parte externa dos campos magnéticos dos vórtices. Sobre os vórtices atuarão (pela terceira lei de Newton) forças iguais e contrárias (F_L), que tenderão a deslocá-los, dentro do material (veja a Fig. 3-13). No caso de um sistema ideal, ou seja, no caso em que não exista uma força de pinning para contrabalançar a força de Lorentz, ocorrerá

uma deriva lateral da rede de vórtices, que se moverão com uma velocidade \vec{v}_d , gerando uma força eletromotriz induzida ε , obtida a partir de:

$$\varepsilon = \frac{d\Phi_B}{dt} \quad (3.36)$$

ou equivalentemente, um campo elétrico induzido que é paralelo á corrente de transporte j_t . O campo elétrico neste caso atuará como uma voltagem resistiva pois age sobre partículas negativas, acelerando-as anti-paralelamente à corrente. O movimento do sistema de vórtices, pois, tende a extinguir a corrente de transporte j_t .

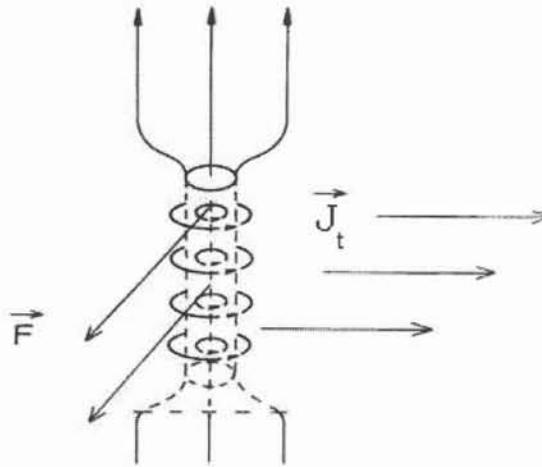


Figura 3-13 – A força de Lorentz sobre um vórtice quando está presente uma corrente de transporte. As linhas que passam por trás do vórtice indicam o sentido da corrente convencional que gera um campo magnético sobre os elétrons que circulam pela periferia do vórtice. A ação deste campo faz aparecer sobre os elétrons (e consequentemente sobre o vórtice como um todo) uma força de Lorentz.

O aprisionamento de um vórtice resulta de variações de λ_L ou ξ , fazendo com que em algumas partes do material fique favorecida a formação de vórtices pois o parâmetro de ordem supercondutor deve estar localmente anulado, penalizando energeticamente o sistema.

Se o aprisionamento do vórtice é realmente efetivo o supercondutor apresentará resistividade nula e elevado valor de H_{c2} . Devido à forte interação entre os vórtices, basta ter alguns poucos centros de aprisionamento para imobilizar a rede de forma eficaz.

Se a força de Lorentz, que tende a colocar em movimento a rede de vórtices, for maior que a força de aprisionamento (força de “pinning”, F_p), a rede se moverá e teremos o que se chama de deriva do fluxo magnético (“flux flow”), que é dissipativo. O limite de igualdade entre estas duas forças define a densidade de corrente elétrica crítica j_c , acima da qual o a força de Lorentz faz o vórtice se mover acarretando dissipação de energia para o sistema:

$$j_c = \frac{F_p}{B} \quad (3.37)$$

Ao se reduzir a zero o campo aplicado sobre uma amostra previamente magnetizada podem restar vórtices aprisionados que são responsáveis pela remanência em campo nulo. Estes vórtices podem ser expulsos da amostra por ativação térmica, o que resulta numa relaxação temporal da remanência.

Existem ainda outros fenômenos associados ao “pinning” como o “flux creep” e “flux jump”. Estes processos ocorrem basicamente devido a ativação térmica de vórtices.

iii) O Modelo de estado crítico de Bean

Charles Bean⁽⁷⁵⁾, em 1962, propôs um modelo fenomenológico, chamado de modelo de estado crítico, que descreve de forma razoável os resultados experimentais para as supercorrentes de um supercondutor “duro”. A premissa básica desta teoria é que existe uma densidade de corrente supercondutora macroscópica limite, $j_c(H)$, que o supercondutor pode suportar. Baseia-se no fato de que o arranjo de vórtices se mantém estacionário enquanto a força de deriva (força de Lorentz) sobre ele é menor ou igual a força de “pinning” (força de aprisionamento do vórtices). O estado crítico se dá quando estas duas forças são iguais e define a densidade de corrente crítica $j_c(B)$, para uma indução magnética B .

Ao ser ultrapassado o campo crítico inferior, os vórtices que se formam na superfície do material são atraídos para dentro do volume supercondutor pelas forças geradas pelas correntes de blindagem superficiais, veja a Fig. 3-14.

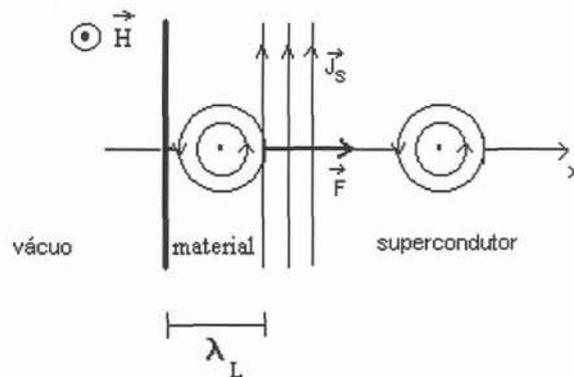


Fig. 3-14 – Força atrativa que provoca a penetração de vórtices num supercondutor do tipo II, visualizada num caso unidimensional.

Usando a lei de Ampère $\vec{j} = \nabla \times \vec{h}$, a força sobre a rede de vórtices fica:

$$\vec{F} = \vec{j} \times \vec{B} \quad (3.38)$$

e supondo que \vec{B} é paralelo ao eixo-z, teremos:

$$F = \frac{dh}{dx} B \quad (3.39)$$

Se a força F for maior que a força de aprisionamento, os vórtices se moverão para dentro do supercondutor a partir da superfície. A corrente crítica é obtida a partir das expressões (3.37) e (3.39):

$$F_p = j_c B = \frac{dh}{dx} B \quad (3.40)$$

mostrando que o gradiente de campo magnético que se estabelece dentro do supercondutor está diretamente ligado à corrente que por ele pode passar sem dissipação de energia.

O exemplo mais simples de aplicação do modelo de Bean é feito em termos da magnetização de uma lâmina supercondutora de espessura d , na presença de um campo paralelo à sua superfície. Veja na Fig. 3-15a. Veja na mesma figura como é o estabelecimento da corrente crítica dentro da lâmina em função da intensidade do campo magnético aplicado.

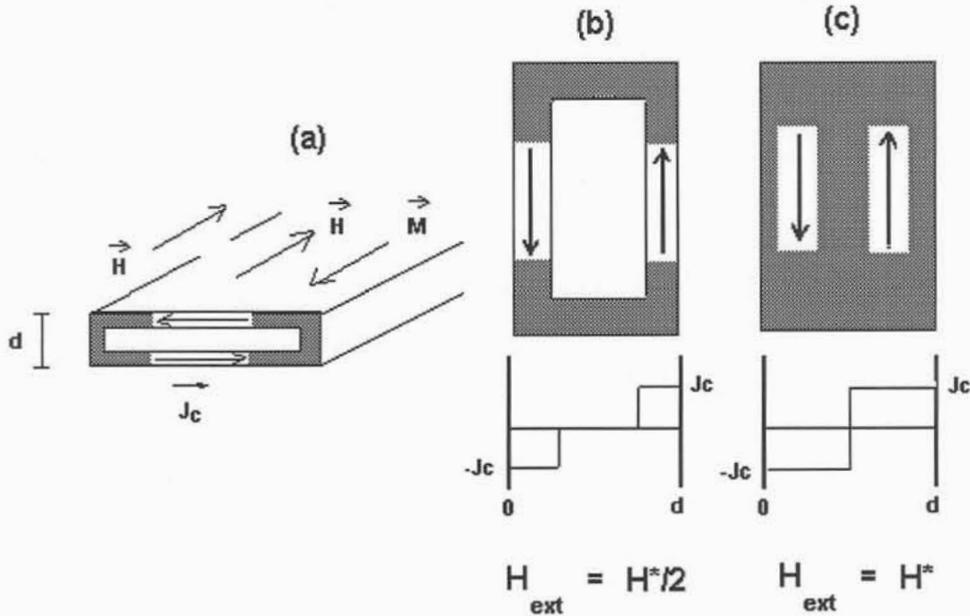


Figura 3-15 – Em (a) vemos uma lâmina supercondutora sujeita a ação de um campo magnético paralelo à superfície. Em (b), a corrente crítica penetra até a metade da lâmina quando o campo magnético aplicado chega a $H^*/2$. Em (c), o campo alcança H^* e a corrente crítica toma todo o volume supercondutor.

A aproximação consiste em assumir três valores distintos para a corrente crítica dentro da lâmina $+j_c$, 0 ou $-j_c$ que não deve depender do campo magnético aplicado. Fazendo assim, a derivada dh/dx é uma constante e vale j_c . A Fig. 3-16a, mostra os perfis de distribuição de campo no interior do supercondutor no processo de magnetização (campos crescentes). A magnetização da amostra para um dado campo aplicado depende primeiro; do tamanho e da forma da amostra, e também da história magnética prévia do material. A Fig. 3-16b representa os perfis da densidade de corrente correspondentes às distribuições de fluxo vistas na parte (a). Na Fig. 3-16c, temos uma visão microscópica da distribuição de linhas de fluxo nas proximidades da superfície de um supercondutor no estado crítico.

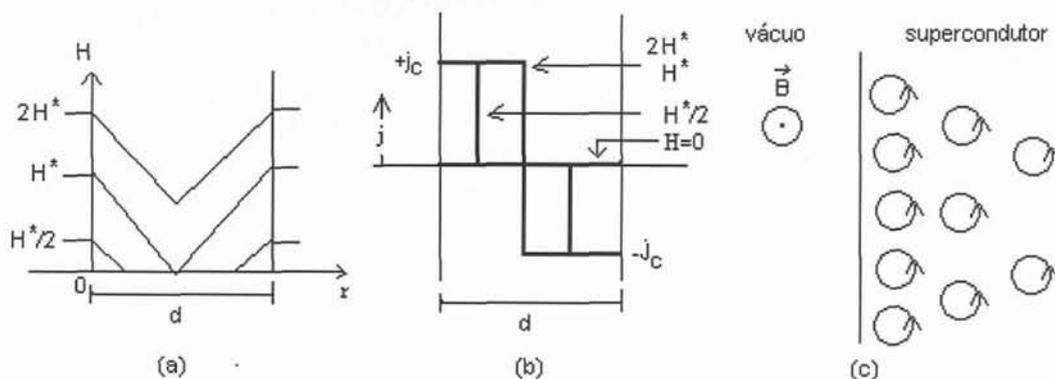


Figura 3-16 – Em (a) vemos perfis de campo interno no processo de magnetização de um supercondutor segundo o modelo de estado crítico, para campos aplicados sucessivamente maiores, partindo de zero. H^* é o campo para o qual a frente de fluxo alcança o centro da amostra magneticamente “virgem” no início do processo. Em (b) temos os perfis da densidade de corrente correspondentes às distribuições de fluxo mostradas em (a). Em (c), temos uma visão microscópica do gradiente de linhas de fluxo próximas da superfície quando centros de aprisionamento impedem as linhas de fluxo de moverem-se livremente para dentro do volume supercondutor.

A Fig. 3-17a mostra os perfis de campo interno no processo de desmagnetização da amostra. É possível notar que quando o campo externo volta ao valor nulo, fica fluxo aprisionado dentro do material (magnetização remanente) aparecendo assim uma histerese magnética. Na Fig. 3-17b, vemos o perfil da densidade de corrente até um valor $H=H_0$, onde $H_0 < H^*$.

O campo dentro do material supercondutor decresce linearmente com a distância

em consequência da Lei de Ampère $\nabla \times \vec{H} = \frac{d \vec{H}}{dr} = \frac{H^*}{(d/2)} = \mu_0 \vec{j}$ sendo μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo, (nesta equação usou-se unidades do Sistema Internacional). No estágio inicial de magnetização, a corrente fluindo numa camada superficial de espessura $\Delta = \frac{H}{\mu_0 \cdot j_c}$ é suficiente para reduzir o campo local interno até zero dentro do material. Este comprimento de penetração dependente do campo magnético é o resultado central deste modelo e leva diretamente para curvas de magnetização dependentes de tamanho. Para campos aplicados em que $H \geq \mu_0 \frac{d}{2} j_c \equiv H^*$ as correntes fluem através do volume inteiro da amostra.

O campo H^* corresponde à situação em que a frente de fluxo magnético alcança o centro da lâmina, sendo dado por:

$$H^* = \mu_0 \frac{1}{2} j_c d \quad (3.41)$$

Acima de H^* , o campo penetra no comprimento total da lâmina. O campo H^* é o máximo campo que ainda é blindado na metade do supercondutor.

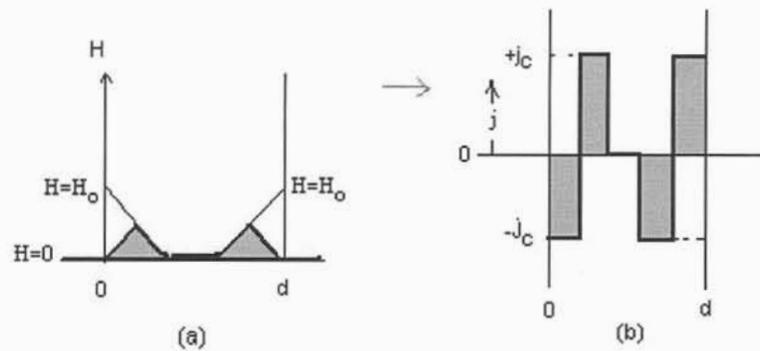


Figura 3-17 – Em (a) vemos perfis de campo interno no processo de desmagnetização (o campo aplicado a uma fina lâmina magneticamente “virgem” vai até H_0 e depois é removido) de um supercondutor de tipo II. Em (b), vemos o perfil da densidade de corrente até $H = H_0$ onde $H_0 < H^*$.

Os processos representados até aqui indicam a presença de histerese num ciclo completo de magnetização e desmagnetização de uma amostra. O cálculo do ciclo pode ser feito a partir da indução magnética média no interior do material. Se supomos um caso unidimensional, onde $H < H^*$, temos:

$$B = \mu_0 \frac{\int_0^{\Delta} h dx}{\int_0^d dx} \quad (3.42)$$

onde $0 < \Delta < d/2$. Neste intervalo $h = H(1 - x/\Delta)$ e integrando:

$$B = \frac{\mu_0 H^2}{2H^*} \quad (3.43)$$

Usando a primeira equação do apêndice A, (A.1), tiramos a magnetização para este intervalo de campo,

$$M = \left(\frac{H^2}{2H^*} - H \right) \quad (3.44)$$

Se aplicamos valores de campo superiores a H^* , o limite superior de integração de (3.42) fica sendo $\Delta = d/2$, e neste caso obtemos:

$$B = \left(H - \frac{H^*}{2} \right) \quad (3.45)$$

e

$$M = \frac{-H^*}{2} = cte \quad (3.46)$$

A partir das equações (3.44) e (3.46), podemos tirar o ciclo de histerese que pode ser visto na Fig. 3-18. Se fizermos a diferença entre as magnetizações de saturação medidas em campos crescente e decrescentes, temos:

$$\Delta M(H) = (M \uparrow - M \downarrow) = H^* \quad (3.47)$$

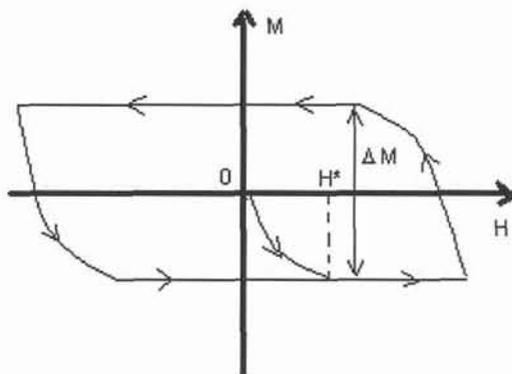


Figura 3-18 – Curva de magnetização prevista pelo modelo de estado crítico com $j_c = \text{cte}$.

Voltando para a equação (3.41), podemos obter uma expressão para a determinação da corrente crítica usando medidas de ciclos de histerese:

$$j_c = \frac{2 \Delta M(H)}{\mu_0 d} \quad (3.48)$$

Observa-se que o ciclo previsto pelo modelo de estado crítico reproduz de forma aproximada as histereses observadas experimentalmente. Se fizermos uma suposição mais realística de que a corrente depende do campo aplicado, pode-se conseguir ciclos mais aproximados aos resultados experimentais.

Para a extração das supercorrentes diretamente dos ciclos de histerese magnética das nossas amostras, usamos o modelo de estado crítico de Bean, exposto acima. Como as amostras possuem forma esférica, o campo magnético aplicado H^* corresponde à situação em que a frente de fluxo magnético alcança o centro da esfera, é dado por:

$$H^* = \mu_0 j_c R \quad (3.49)$$

onde R é o raio da amostra, veja a Fig. 3-19.

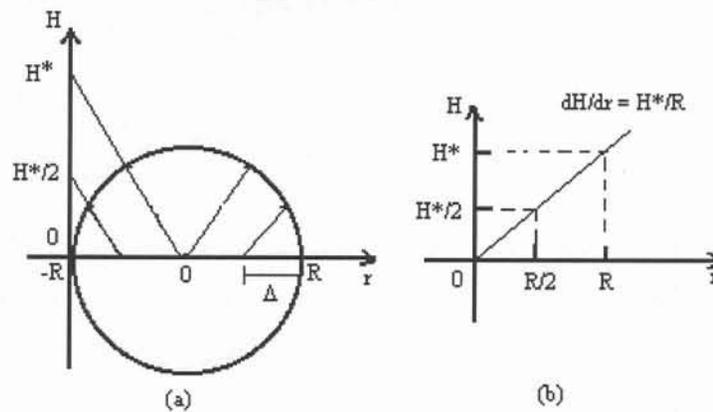


Figura 3-19– Em (a) vemos perfis de campo interno no processo de magnetização de um supercondutor esférico segundo o modelo de estado crítico, para campos aplicados sucessivamente maiores, partindo de zero. H^* é o campo para o qual a frente de fluxo magnético alcança o centro da amostra magneticamente “virgem” no início do processo. Em (b) temos um gráfico que mostra a relação linear usada para descrever o compromisso da entrada do campo no interior da amostra com a distância radial .

O modelo de estado crítico foi usado para encontrar equações que relacionam a magnetização adicional ΔM (retirada da largura dos ciclos de histerese magnética), produzida pelo aprisionamento de vórtices, com a corrente crítica supercondutora j_c . Se o material supercondutor contém íons magnéticos, o gradiente de campo tem contribuições das supercorrentes macroscópicas e das correntes amperianas provenientes dos íons magnéticos. Como as medidas magnéticas são sensíveis a ambas as contribuições, os valores de correntes totais calculados via o modelo de Bean representam as correntes amperianas e as supercorrentes. Voltaremos a discutir este assunto no capítulo 5 quando analisarmos as correntes totais retiradas dos ciclos de histerese magnética obtidos das amostras deste trabalho.

c) Propriedades de transporte eletrônico

i) A resistividade elétrica no estado normal deduzida a partir da equação de Boltzmann

A contribuição para a resistividade elétrica no estado normal devido ao espalhamento elétron-fonon foi desenvolvida por Ziman usando resultados da equação de Boltzmann e a técnica variacional. Allen^(76, 77, 78) re-escreveu a expressão para a resistividade elétrica em função da temperatura, $\rho(T)$, utilizando a função espectral elétron-fonon de transporte, $\alpha^2 F(\omega)$, onde τ se refere a o transporte eletrônico.

Assumimos que um campo elétrico aplicado \vec{E} muda a função distribuição de Fermi-Dirac, f_k , de um elétron de vetor de onda \vec{k} por $f_k - f_k^0$, sendo f_k^0 a função de Fermi-Dirac na ausência de campo e na situação de equilíbrio termodinâmico. A alteração de f_k acontece somente próximo ao nível de Fermi, e numa aproximação linear introduzimos a função Φ_k que mede o desvio do equilíbrio através de:

$$f_k - f_k^0 = -\Phi_k \left(\frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \right) \quad (3.50)$$

A densidade de corrente elétrica será proporcional ao desvio da função distribuição,

$$\vec{j} = -\left(\frac{2e}{V}\right) \sum_{\vec{k}} \vec{v}_k (f_k - f_k^0) \quad (3.51)$$

onde o fator dois vem da soma sobre as duas direções de spin, V é o volume do cristal e \vec{v}_k é a velocidade do elétron. Vamos assumir que a função Φ_k depende linearmente do campo aplicado, e que, devendo ter dimensão de energia, Eq. 3.50, corresponda a energia entregue ao elétron entre duas colisões:

$$\Phi_k \equiv -e(\vec{v}_k \cdot \vec{E}) \tau(\vec{k}) \quad (3.52)$$

onde $\tau(\vec{k})$ é a função *tempo de relaxação*. Para obtermos Φ_k , vamos resolver a equação de Boltzmann:

$$e(\vec{v}_k \cdot \vec{E}) \left(\frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \right) = \frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{k}'} (\Phi_k - \Phi_{k'}) P(\vec{k}, \vec{k}') \quad (3.53)$$

onde

$$P(\vec{k}, \vec{k}') = P^{ep}(\vec{k}, \vec{k}') + P^{imp}(\vec{k}, \vec{k}') + P^{\tau}(\vec{k}, \vec{k}') \quad (3.54)$$

refere-se à probabilidade, por unidade de tempo, da ocorrência de espalhamento dos elétrons por fonons (*ep*), por impurezas (*imp*) e por outros mecanismos tais como o espalhamento elétron-elétron (τ). Num sistema de simetria cúbica, o tensor condutividade elétrica (σ) é um escalar do tipo:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (3.55)$$

Fazendo uma média sobre todas as direções de campo elétrico e usando (3.51) e (3.52), podemos escrever:

$$\sigma = -\frac{2e^2}{3V} \sum_{\vec{k}} \vec{v} \cdot \vec{v} \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_{\vec{k}}^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \quad (3.56)$$

Se levamos em consideração sistemas tipo elétron livre, onde a superfície de Fermi é aproximadamente esférica, podemos introduzir o vetor de onda de Fermi (k_F^0), a velocidade de Fermi (v_F^0) e a área da superfície de Fermi (S^0) e re-escrever a expressão acima como:

$$\sigma = \frac{ne^2}{mk_B T} \int_{S^0} \frac{dS}{S^0} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \frac{\vec{v}_k \cdot \vec{v}_k}{v_F^0 |v_k|} \tau(\vec{k}, \epsilon) f^0(\epsilon) [1 - f^0(\epsilon)] \quad (3.57)$$

onde n é o número de elétrons por unidade de volume e m é a massa do elétron livre. Para um sistema de elétrons livres e assumindo o tempo de relaxação uma constante, recuperamos a expressão de Drude para a condutividade elétrica.

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m} \quad (3.58)$$

O Método Variacional

Ziman resolveu a equação de Boltzmann utilizando o método variacional. A idéia é supor que uma equação integral pode ser escrita na forma:

$$X = P\Phi \quad (3.59)$$

onde X é independente de Φ e P é um operador integral. Considerando todas as funções que obedecem a relação:

$$\langle \Phi, X \rangle = \langle \Phi, P\Phi \rangle \quad (3.60)$$

onde $\langle \rangle$ significa o 'produto escalar' na forma integral definido como $\langle A, B \rangle = \int A(\vec{k}) B(\vec{k}) d\vec{k}$. A função Φ que satisfaz a equação acima e resolve a equação integral (3.59) é também a função que minimiza a razão

$$\frac{\langle \Phi, P\Phi \rangle}{[\langle \Phi, X \rangle]^2} \quad (3.61)$$

A equação de Boltzmann tem a forma requerida aqui, onde X é o lado direito da eq. (3.53), Φ é Φ_k e P é um operador de espalhamento que será especificado mais tarde. Usando o princípio variacional vamos ver que a resistividade elétrica é igual ao mínimo valor da equação (3.61) quando X é tomado para um campo elétrico unitário. Procura-se variar os parâmetros da função Φ até encontrarmos um mínimo em (3.61). Podemos multiplicar Φ por uma constante sem alterar a estimativa para a resistividade.

A Fórmula para a Resistividade

Partimos da expressão geral para a resistividade elétrica:

$$\rho \leq \frac{V}{2k_B T} \frac{\int d^3 k \int d^3 k' (\Phi_{\vec{k}} - \Phi_{\vec{k}'}^2)^2 P(\vec{k}, \vec{k}')}{e^2 \left| \int v_k \cdot \Phi_k \left(\frac{\partial f^0(\vec{k})}{\partial E_k} \right) d^3 k \right|^2} \quad (3.62)$$

onde especificamos abaixo:

$$\Phi_k = \hat{E} \cdot \vec{k} \quad (3.63)$$

e

$$P(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda} \left| g(\vec{k}, \vec{k}'; \lambda) \right|^2 (n(\vec{q}, \lambda) f^0(E_{\vec{k}}) [1 - f^0(E_{\vec{k}'})] \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'} + \hbar\omega(\vec{q}, \lambda)) + [1 + n(\vec{q}, \lambda)] f^0(E_{\vec{k}}) [1 - f^0(E_{\vec{k}'})] \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'} - \hbar\omega(\vec{q}, \lambda))) \quad (3.64)$$

sendo $g(\vec{k}, \vec{k}'; \lambda)$ a função de acoplamento elétron-fonon no espaço recíproco. Calculando a eq. (3.62), chegamos em:

$$\rho \leq \frac{9\pi\hbar\Omega_a}{2e^2 M(k_F^0) S^2 k_B T} \sum_{\lambda} \frac{\left[\frac{(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \hat{E}}{(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \varepsilon(\vec{k} - \vec{k}', \lambda)} \right]^2 \left| w(\vec{q}) \right|^2}{\left\{ \exp\left[\frac{\hbar\omega(\vec{q}, \lambda)}{K_B T} \right] - 1 \right\} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega(\vec{q}, \lambda)}{K_B T} \right] \right\}} \times \frac{d^2 k}{v_F(\vec{k})} \frac{d^2 k'}{v_F(\vec{k}')} \quad (3.65)$$

sendo S a área da superfície de Fermi, Ω_a o volume atômico, $w(\vec{q})$ o fator de forma e $\omega(\vec{q}, \lambda)$ é a frequência do fonon. Para um sistema cúbico, a resistividade é isotrópica e podemos fazer a média, sobre todas as direções do campo aplicado \vec{E} , repassando

$((\vec{k}-\vec{k}') \cdot \hat{E})^2$ por $(\vec{k}-\vec{k}')^2/3$. Assim, re-escrevemos a resistividade elétrica usando o fator de estrutura $\xi^{(1)}(\vec{q})$ e bandas eletrônicas esféricas:

$$\rho \leq \left[\frac{3\Omega_a}{16e^2\hbar v_F^2 (k_F^0)^4} \right] \int_{|\vec{q}| \leq 2k_F} \xi^{(1)}(\vec{q}) |w(\vec{q})|^2 q d^3q \quad (3.66)$$

onde

$$\xi^{(1)}(\vec{q}) = \frac{\hbar^2}{Mk_B T} \sum_{\lambda} \frac{[\varepsilon(\vec{q}, \lambda) \cdot \vec{q}]^2}{\left\{ \exp[\hbar\omega(\vec{q}, \lambda)/k_B T] - 1 \right\} \left\{ 1 - \exp[-\hbar\omega(\vec{q}, \lambda)/k_B T] \right\}} \quad (3.67)$$

sendo M a massa do íon. Podemos agora definir convenientemente a função acoplamento de transporte elétron-fonon $\alpha_{ir}^2 F(\omega)$ em analogia à função de acoplamento de Éliasberg $\alpha^2 F(\omega)$:

$$\alpha_{ir}^2 F(\omega) = \frac{\int_{S_F} \alpha_{ir}^2 F(\omega) \frac{d^2k}{|\vec{v}_{\vec{k}}|}}{\int_{S_F} \frac{d^2k}{|\vec{v}_{\vec{k}}|}} = \frac{\int_{S_F} \frac{d^2k}{|\vec{v}_{\vec{k}}|} \int_{S_F} \frac{d^2k'}{|\vec{v}_{\vec{k}'}|} \frac{V}{\hbar 8\pi^3} \sum_{\lambda} \left| g(\vec{k}, \vec{k}'; \lambda) \right|^2 \left(1 - \frac{\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{v}_{\vec{k}'}}{|\vec{v}_{\vec{k}}|^2} \right) \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\vec{q}; \lambda)}{\int_{S_F} \frac{d^2k}{|\vec{v}_{\vec{k}}|}} \quad (3.68)$$

Finalmente, podemos escrever a fórmula de Ziman:

$$\rho(T) \approx \frac{4\pi n}{ne^2 k_B T} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega \alpha_{ir}^2 F(\omega)}{\left\{ \exp[\hbar\omega/k_B T] - 1 \right\} \left\{ 1 - \exp[-\hbar\omega/k_B T] \right\}} d\omega \quad (3.69)$$

sendo que repassamos o sinal de inequação, que é resultado da formulação variacional por uma igualdade aproximada.

ii) Modelo para descrição da resistividade no regime de alta temperatura

Nesta seção procuramos descrever as propriedades de transporte dos compostos borocarbeto, no regime de alta temperatura, através de um modelo baseado na fórmula de Ziman (3.69). O método utiliza uma aproximação para a função espectral elétron fonon $\alpha^2 F(\omega)$, onde seus parâmetros são obtidos direto da experimento.

Em recente trabalho⁽⁴⁹⁾, foi publicada uma experiência usando medidas de espalhamento de neutrons inelásticos para o composto borocarbeto $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Partindo das medidas de resistividade feitas no presente trabalho e usando os resultados do experimento acima mencionado, sugerimos uma forma simples para extrair a função espectral elétron-fonon e observar sua mudança em função das alterações induzidas pela introdução da impureza de Mn no composto.

Notemos que o subscrito Tr na função $\alpha_{Tr}^2 F(\omega)$ corresponde a correção para a descrição do espalhamento eletrônico nas propriedades de transporte. Esta função não é exatamente igual a função espectral $\alpha^2 F(\omega)$ responsável pela supercondutividade induzida pela interação elétron fonon. A primeira aproximação deste modelo consiste em negligenciar a diferença entre as duas funções.

Para determinarmos a função espectral elétron fonon, $\alpha^2 F(\omega)$, partimos da resistividade experimental na região linear e combinamos a expressão (3.69) com alguma forma conveniente para a função espectral $\alpha^2 F(\omega) \cong \alpha_{Tr}^2 F(\omega)$.

Antes de discutir nosso procedimento vamos rever a definição de algumas funções importantes. A densidade de estados de fonons, como medida pelo espalhamento inelástico de neutrons,⁽⁷⁹⁾ é:

$$F(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{jk} \delta(\omega - \omega_j(\vec{k})) \quad (3.70)$$

onde N é o número de íons no sistema, j indexa o ramo do espectro de fonons com frequência $\omega_j(\vec{k})$ e vetor de onda \vec{k} que soma sobre toda a primeira zona de Brillouin. Na expressão acima cada fonon é contado uma vez com o mesmo peso dos demais. A função espectral de interação elétron fonon é definida por⁽⁷⁹⁾:

$$\alpha^2 F(\omega) = \sum_{jkk'} H[k, k', j] \delta(\omega - \omega_j(k' - k)) \quad (3.71)$$

ou mais explicitamente:

$$\alpha^2 F(\omega) = \sum_{jkk'} \left[\Lambda \cdot \delta(\epsilon_k) \delta(\epsilon_{k'}) \left| g_{kk'j} \right|^2 \right] \delta(\omega - \omega_j(k' - k)) \quad (3.72)$$

onde ϵ_K é a energia do estado de Bloch Ψ_K e as duas funções delta de Dirac limitam as somas em momentos à superfície de Fermi, colocando o nível de Fermi no patamar

zero de energia. Na expressão acima, cada fonon tem um peso na soma fornecido pela intensidade do acoplamento elétron fonon. O elemento de matriz do acoplamento elétron fonon está relacionado com o elemento de matriz do gradiente do potencial cristalino ∇V e com os fonons:

$$g_{kk'j} = \left\langle \Psi_{\vec{k}} \left| \varepsilon^j(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \nabla V \right| \Psi_{\vec{k}'} \right\rangle \cdot \left[\frac{\hbar}{2M\omega_j(k' - k)} \right]^{1/2} \quad (3.73)$$

sendo $\varepsilon^j(\vec{k} - \vec{k}')$ o vetor de polarização para o modo de fonon correspondente, M a massa iônica e o fator Λ é igual a $\frac{\Omega_a}{(2\pi)^3} \frac{1}{N(0)\hbar}$, com Ω_a sendo o volume atômico e $N(0)$ é a densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi para spin único. As expressões de (3.71) até (3.73) definem as contribuições eletrônicas da função $\alpha^2 F(\omega)$.

Como vimos, a principal diferença entre a função distribuição de fonons $F(\omega)$ e a função espectral de interação elétron fonon $\alpha^2 F(\omega)$ é que cada fonon é pesado estatisticamente de uma forma diferente. Este fato leva as duas funções a terem uma forma aproximadamente proporcionais.

De uma maneira simples podemos conectar a função $\alpha^2 F(\omega)$ com a densidade de fonons experimental $F(\omega)$ do composto $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, obtida por espalhamento inelástico de neutrons⁽⁷⁸⁾. A função $F(\omega)$ é usada para dar uma forma aproximada para a função espectral elétron fonon $\alpha^2 F(\omega)$. Além disso, introduzimos funções peso, tipo Moriya, que dão a medida da dependência em energia da função espectral de acoplamento elétron fonon⁽⁹²⁾. Essas funções peso ficam agregadas à função densidade de estados de fonons experimental $F(\omega)$ e são dadas por:

$$M_i(\omega, x) = A_i(x) \left[1 - \left(\frac{\omega - \varepsilon_i(x)}{\Delta_i(x)} \right)^2 \right] \quad (3.74)$$

centradas em $\varepsilon_i(x)$, $i = 1, 2$. Na equação acima, A_i , Δ_i , e ε_i , são respectivamente a amplitude, largura em energia e o centro destas funções para a concentração x de impurezas. A forma final para a função espectral elétron fonon aproximada é dada por:

$$\alpha^2 F(\omega) = F(\omega) + \sum_{i=1}^2 M_i(\omega; x) \quad (3.75)$$

onde:

$$M_i(\omega; x) = 0 \quad \text{para} \quad \left(\frac{\omega - \varepsilon_i(x)}{\Delta_i(x)} \right)^2 > 1 \quad (3.76)$$

Deve-se notar que para o composto puro ($x = 0$), as duas funções Moriya correspondentes descrevem os efeitos associados aos termos de interação elétron

fonon associados as equações (3.71) e (3.73). Para os compostos pseudo quaternários ($x \neq 0$), a dependência em concentração está principalmente associada aos termos eletrônicos que estão modelados pelas funções Moriyas. Isto significa que os efeitos induzidos pelas impurezas apenas no *centro, largura e amplitude* de $M_i(\omega; x)$. Nosso modelo reduz a descrição experimental das medidas de resistividade à determinação destes três parâmetros para cada função Moriya.

d) Teoria para descrição das propriedades magnéticas

i) Introdução ao Magnetismo de Elétrons Itinerantes (ou de Banda)

Enquanto o modelo de magnetismo atômico localizado é aplicado a isolantes e também a elementos terra-rara, o modelo de banda é útil para explicar o magnetismo de sistemas contendo elementos metálicos onde a camada “*d*” está parcialmente preenchida e é estendida.

Propomos nesta seção uma breve apresentação do modelo de magnetismo itinerante, introduzido por Stoner⁽¹¹⁾, em 1938, e muito usado para explicar a existência de ferromagnetismo em sistemas em que os portadores magnéticos são elétrons ou buracos itinerantes através do cristal. Eles se movem sob o potencial dos outros elétrons e dos íons da rede, com os níveis atômicos correspondentes formando bandas de energia no volume total do material. Estados magnéticos ordenados, estabilizados por interações elétron-elétron, são caracterizados por um diferente número de elétrons, ou buracos, com spins “up” e “down”. Enquanto o modelo de magnetismo atômico localizado é aplicado a isolantes e também a elementos terra-rara, o modelo de banda é útil para explicar o magnetismo de sistemas contendo elementos metálicos onde a camada “*d*” está parcialmente preenchida e é bastante estendida. Neste modelo não existe contribuição de momento magnético orbital mas somente de spins.

O Modelo de Stoner (aproximação ao magnetismo itinerante)

No Hamiltoniano para um gás de elétrons, que conduz ao magnetismo, é incluído ao lado do termo de energia cinética, um termo que descreve a interação entre elétrons com spins opostos, o termo de repulsão de Coulomb:

$$H = H_{\text{Cinético}} + H_{\text{Interação}} \quad (3.76)$$

onde $H_{\text{Interação}} = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ e U é o parâmetro de interação de Coulomb.

A estabilidade da fase paramagnética pode ser comparada com a formação do momento magnético. A fase paramagnética é caracterizada por $n_{0\uparrow} = n_{0\downarrow} = n/2$. Se uma carga δn é transferida da sub-banda inferior para a sub-banda superior, a variação da energia cinética é:

$$\Delta T = \delta \epsilon \times \delta n = \delta \epsilon \times \rho(\epsilon_f) \delta \epsilon = \rho(\epsilon_f) (\delta \epsilon)^2 \quad (3.77)$$

sendo este termo sempre positivo. Veja na Fig. 3-20, um esquema das bandas no modelo de Stoner.

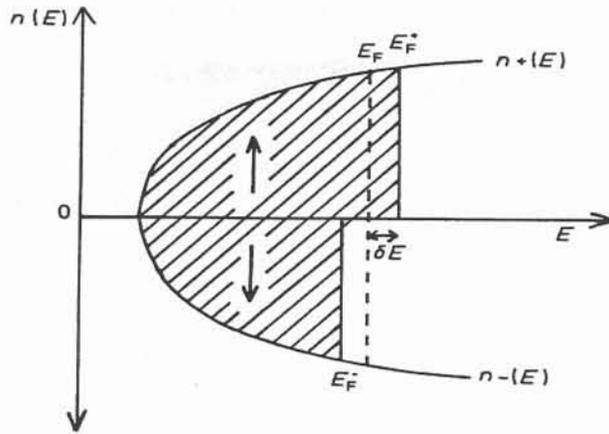


Figura 3-20 – Representação das bandas de spin. E_F^+ e E_F^- são os níveis de Fermi e suas diferenças estão associadas ao ganho de energia de interação de Coulomb que ocorre quando as bandas são separadas.

A variação da energia de interação antes e após a transferência de carga é dada por:

$$\Delta H_{Interação} = U(n_0 + \delta n)(n_0 - \delta n) - Un_0^2 = -U\delta n^2 = -U\rho^2(\epsilon_f)(\delta\epsilon)^2 \quad (3.78)$$

onde notamos que a variação na energia de interação é sempre negativa. A variação total é:

$$\Delta E_{Total} = \Delta T + \Delta H_{Interação} = \rho(\epsilon_f)(\delta\epsilon)^2 [1 - U\rho(\epsilon_f)] \quad (3.79)$$

Se $\Delta E_{Total} > 0$ a fase paramagnética é estável fazendo com que o material não tenha magnetização espontânea. Se $\Delta E_{Total} < 0$ o sistema fica mais interagente, assim:

$$[1 - U\rho(\epsilon_f)] < 0 \quad \text{ou} \quad \text{ainda} \quad U\rho(\epsilon_f) > 1 \quad (3.80)$$

Assim, para um dado valor da interação de Coulomb U , a fase ferromagnética é preferida, se a densidade de estados é suficientemente grande, o que nos fornece um critério para a estabilidade da fase ferromagnética.

ii) O Modelo de duas sub-redes para o borocarbeto puro

Os compostos quaternários borocarbeto são tetragonais de corpo centrado e contém duas sub-redes: uma é ocupada pelos átomos de Y e a outra pelos átomos de Ni e Mn. Os átomos restantes da estrutura, o Boro e o Carbono, mediam o acoplamento Γ entre as sub-redes. Aqui seguimos os mesmos passos usados nos casos do sistema fase de Laves⁽⁶⁾ e nos compostos Heusler⁽⁸²⁾, onde adotamos também o modelo de duas sub-redes. A diferença importante com relação aos casos anteriores^(6,82) é que a densidade de estados do composto puro agora foi encontrada através de um cálculo de primeiros princípios. Com este cálculo, os momentos da densidade de estados $4d$ podem ser calculados. Através destes momentos, podemos estimar os valores de α_{nd} e ε^A definidos no modelo de duas sub-redes. Também verificamos numericamente que o modelo de duas sub-redes conserva os momentos da densidade de estados associados ao salto "hopping" entre os vizinhos mais próximos na rede.

Pelo modelo de duas sub-redes temos para o borocarbeto puro:

$$g_k(z) = \begin{bmatrix} z - \varepsilon_k^{nd} & \Gamma \\ \Gamma & z - \varepsilon_0^{3d} - \varepsilon_k^{3d} \end{bmatrix}^{-1} \quad (3.81)$$

onde $z = \varepsilon + i\delta$ e $n = 4$ ou 5 correspondendo a sub-rede com Y ou terras-raras, respectivamente. Dentro da aproximação de *bandas homotéticas*, temos:

$$\varepsilon_k^{nd} = \varepsilon^A + \alpha \varepsilon_k^{3d} \quad (3.82)$$

onde a energia ε^A fixa a posição da banda nd com respeito a banda $3d$, α_{nd} ajusta a diferença de largura de bandas e Γ descreve o *tunelamento* entre as sub-redes.

O propagador para os elétrons $3d$ do borocarbeto puro, os únicos de interesse para nós, escrito no espaço real é dado por:

$$g_{ij\sigma}^{3d3d}(z) = \sum_k e^{ikR_{ij}} \frac{z - \varepsilon_k^{nd}}{(z - \varepsilon_k^{nd})(z - \varepsilon_0^{3d} - \varepsilon_k^{3d}) - \Gamma^2} \quad (3.83)$$

Note-se que na ausência de tunelamento inter-subredes ($\Gamma=0$) recaímos no propagador usual $3d$ sendo ε_0^{3d} o centro da sub-banda $3d$. Finalmente notemos que a existência do tunelamento Γ pode ser interpretada qualitativamente como uma renormalização do propagador dos elétrons $3d$. Desta forma, um elétron $3d$ possui probabilidade finita de tunelar para a sub-rede $4d$ e voltar para a sub-rede $3d$. A título puramente elucidativo, pois estes estados não nos interessam no estudo dos momentos magnéticos, vamos apresentar o propagador $4d$ também para o borocarbeto puro:

$$g_{ij\sigma}^{4d4d}(z) = \sum_k e^{ikR_{ij}} \frac{z - \varepsilon_0^{3d} - \varepsilon_k^{3d}}{(z - \varepsilon_k^{nd})(z - \varepsilon_0^{3d} - \varepsilon_k^{3d}) - \Gamma^2} \quad (3.84)$$

iii) O Modelo de duas sub-redes para o composto pseudo-quaternário

Novamente seguimos o procedimento clássico para deduzir a aproximação do potencial coerente CPA. Substituímos as energias ε_0^{3d} por uma auto energia complexa $\Sigma(z, \sigma, x)$ dependendo da energia z , da concentração x e como discutiremos depois, do spin no caso de impurezas magnéticas. Seguindo o procedimento clássico substituímos um átomo efetivo Σ na origem por um átomo i (A ou B), obtendo-se um potencial de espalhamento $\varepsilon_i - \Sigma$ agindo na origem. Obtém-se então para o propagador perturbado, que chamaremos G^{3d3d} , a seguinte equação:

$$G_{ij}^{3d3d} = g_{ij}^{3d3d} + g_{i0}^{3d3d} (\varepsilon_i - \Sigma) G_{0j}^{3d3d} \quad (3.85)$$

onde o propagador do meio efetivo se escreve:

$$g_{ij}^{3d3d}(z) = \sum_k e^{ikR_{ij}} \frac{z - \varepsilon_k^{nd}}{(z - \varepsilon_k^{nd})(z - \Sigma - \varepsilon_k^{3d}) - \Gamma(x)^2} \quad (3.86)$$

A solução do problema Slater-Koster indicado na equação 3.85, se escreve:

$$G_{ij}^{3d3d} = g_{ij}^{3d3d} + g_{i0}^{3d3d} \frac{(\varepsilon_i - \Sigma)}{1 - (\varepsilon_i - \Sigma) g_{00}^{3d3d}} g_{0j}^{3d3d} \quad (3.87)$$

A etapa seguinte consiste em efetuar a média (indicada pelos colchetes $\langle \rangle$) que corresponde à operação:

$$(1-x)G_{ij}^{3d3d} + xG_{ij}^{3d3d} = g_{ij}^{3d3d} \quad (3.88)$$

ou ainda tomando-se a média na equação 3.87:

$$\left\langle \frac{\varepsilon_i - \Sigma}{1 - (\varepsilon_i - \Sigma) g_{00}^{3d3d}} \right\rangle = 0 \quad (3.89)$$

Notemos que este procedimento é idêntico ao caso de uma liga binária canônica. A diferença neste caso está na renormalização inter-subredes introduzida pelo tunelamento $\Gamma(x)$. Desta forma, pictoricamente, um elétron $3d$ adquire uma probabilidade não nula de efetuar um tunelamento da sub-rede $3d$ para a sub-rede $4d$ voltando para a $3d$. Esta é a essência do modelo das duas sub-redes.

A auto energia CPA para elétrons $3d$ com spin σ definida por $\Sigma(z, \sigma, x)$ descreve todos os efeitos de desordem introduzidos pela impureza para uma

concentração x e é calculada usando os valores dos níveis de energia ε^{Ni} e ε^{imp} . Nós tomamos os elementos de matriz inter-subredes $\Gamma(x)$ como dependentes da concentração da impureza (veja mais adiante) e independente de k e do spin. Desta forma, com a CPA, todos os efeitos da impureza ficam incluídos na banda $3d$ via a auto-energia. Esta aproximação foi testada em dois diferentes casos^(2,3).

O propagador eletrônico para o sistema de duas sub-redes, dentro da aproximação CPA, em sua abordagem simples tem as correções de transferência de carga repassadas por um parâmetro Γ que se ajusta aos resultados experimentais.

Para descrever os momentos magnéticos, precisamos introduzir um nível de energia auto consistente dependente de spin via a aproximação Hartree-Fock:

$$\varepsilon_{i\sigma} = \varepsilon_i + U_i N_{i-\sigma} \quad (3.90)$$

onde $N_{i-\sigma}$ é o número de ocupação do i -ésimo átomo de Ni ou Mn. Os níveis de energia envolvidos são: para o Ni $\varepsilon_i = \varepsilon_{Ni}$, obtido do cálculo de estrutura de bandas do composto puro e para o átomo de Mn o nível de energia $\varepsilon_{Mn} = \varepsilon_{imp}$ é considerado um parâmetro a ser fixado.

O procedimento para determinar a auto-energia $\Sigma(z, \sigma, x)$ começa com a equação CPA auto-consistente da equação (3.89):

$$(1-x) \frac{\varepsilon_{Ni,\sigma} - \Sigma(z, \sigma, x)}{1 - (\varepsilon_{Ni,\sigma} - \Sigma(z, \sigma, x)) g_{00\sigma}^{3d3d}(z)} + x \frac{\varepsilon_{Mn,\sigma} - \Sigma(z, \sigma, x)}{1 - (\varepsilon_{Mn,\sigma} - \Sigma(z, \sigma, x)) g_{00\sigma}^{3d3d}(z)} = 0 \quad (3.91)$$

com a função de Green local:

$$g_{00\sigma}^{3d3d} = \sum_k \frac{z - \varepsilon_k^{nd}}{(z - \varepsilon_k^{nd})(\varepsilon_{i\sigma} - \Sigma(z, \sigma, x) - \varepsilon_k^{3d}) - \Gamma(x)^2} \quad (3.92)$$

onde, para o nosso caso de compostos com Y, $n = 4$ ⁽⁸³⁾. Claramente, a densidade de estados $3d$ pode ser modificada via hibridização $\Gamma(x)$. Sua importância no entendimento da variação do momento magnético com a concentração x será vista mais tarde. Para determinar o nível de Fermi (μ) em termos dos números de ocupação $N_i = N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow}$ dos átomos $i = Ni$ e Mn , impomos a condição:

$$(1-x)N_{Ni}^{(0)} - xN_{Mn}^{(0)} = (1-x)[N_{Ni\downarrow} + N_{Ni\uparrow}] + x[N_{Mn\downarrow} + N_{Mn\uparrow}] \quad (3.93)$$

onde N_{Ni}^0 é o número de elétrons $3d$ do Ni obtido do cálculo de primeiros princípios; N_{Mn}^0 foi tomado como sendo igual a $N_{Ni}^0 - \Delta Z$, sendo ΔZ a diferença de carga, que neste caso é de três elétrons. O número $N_{i\sigma}$ é dado por:

$$N_{i\sigma} = \frac{-1}{\pi} \int^{\mu} \text{Im} \left[\frac{g_{00\sigma}^{3d3d}}{1 - (\varepsilon_{i,\sigma} - \Sigma) g_{00\sigma}^{3d3d}(z)} \right] \quad (3.94)$$

Das equações 3.93 e 3.94 extraímos o nível de Fermi (μ), para uma dada auto energia Σ e níveis de energia $\varepsilon_{i,\sigma}$. A solução do sistema acoplado de equações 3.90 até 3.94 fornece valores auto-consistentes para $N_{i\sigma}$ como função de x e o momento magnético local dependente da concentração é dado por $m_i(x) = N_{i\uparrow}(x) - N_{i\downarrow}(x)$.

Capítulo 4

Equipamentos de Medida e Obtenção de Amostras

a) Introdução

Descrevemos nas próximas seções os equipamentos de medida usados para a caracterização das propriedades físicas das nossas amostras de borocarbeto. Primeiro, apresentaremos o equipamento de medida de resistividade elétrica e relatamos o seu funcionamento. Em seguida, passaremos a descrever o equipamento usado para realizar as medidas magnéticas e faremos uma explicação a respeito do seu funcionamento básico. Finalmente, relatamos todo o processo envolvido na preparação, fusão e tratamento térmico das amostras usadas neste trabalho. Uma atenção especial é dada à descrição do processo de conformação dos corpos de prova usados nas medidas de resistividade elétrica e magnetização.

b) Equipamento de Medida da Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica foram feitas numa faixa de temperatura de 4,2K até 300K, sem campo magnético externo aplicado. Utilizou-se para isso um equipamento totalmente automatizado e constituído basicamente de três partes: o criostato, o sistema de vácuo e de gases e o sistema eletrônico.

1) Criostato:

No interior do criostato se encontra um porta-amostra em cobre, onde é colocada a amostra a ser medida, um sensor de temperatura e uma resistência de aquecimento. Este conjunto fica envolto por uma blindagem de cobre que diminui a troca de radiação entre a amostra e a câmara externa que está na temperatura do líquido refrigerante (veja a Fig. 4-1). Dentro da câmara do criostato é possível fazer vácuo. Assim, uma vez resfriado o sistema, a mesa pode ser aquecida isoladamente por meio da resistência de aquecimento, que pode ser acionada automaticamente pelo controlador de temperatura (OXFORD – ITC 502), que permite uma estabilização melhor do que 0,01K, em todo o intervalo de temperatura. Os termômetros e a amostra foram isolados eletricamente da mesa, sem a perda de um bom contato térmico, através de vernizes especiais para baixas temperaturas (GE-2181). Envolvendo a blindagem, temos uma câmara externa que por sua vez é envolvida por um vaso de vidro pyrex espelhado (dewar), contendo o líquido responsável pela refrigeração (hélio ou nitrogênio). Normalmente, faz-se primeiro uma medida até aproximadamente 77K utilizando hélio líquido e depois, uma nova etapa de medida é realizada utilizando-se o nitrogênio líquido para chegarmos até 300K. Quando é realizada a primeira etapa de medida (hélio líquido), há a necessidade de envolver o dewar por outro vidro pyrex do mesmo tipo, contendo nitrogênio líquido, o qual servirá como blindagem, minimizando o gradiente térmico entre o hélio líquido e o ambiente.

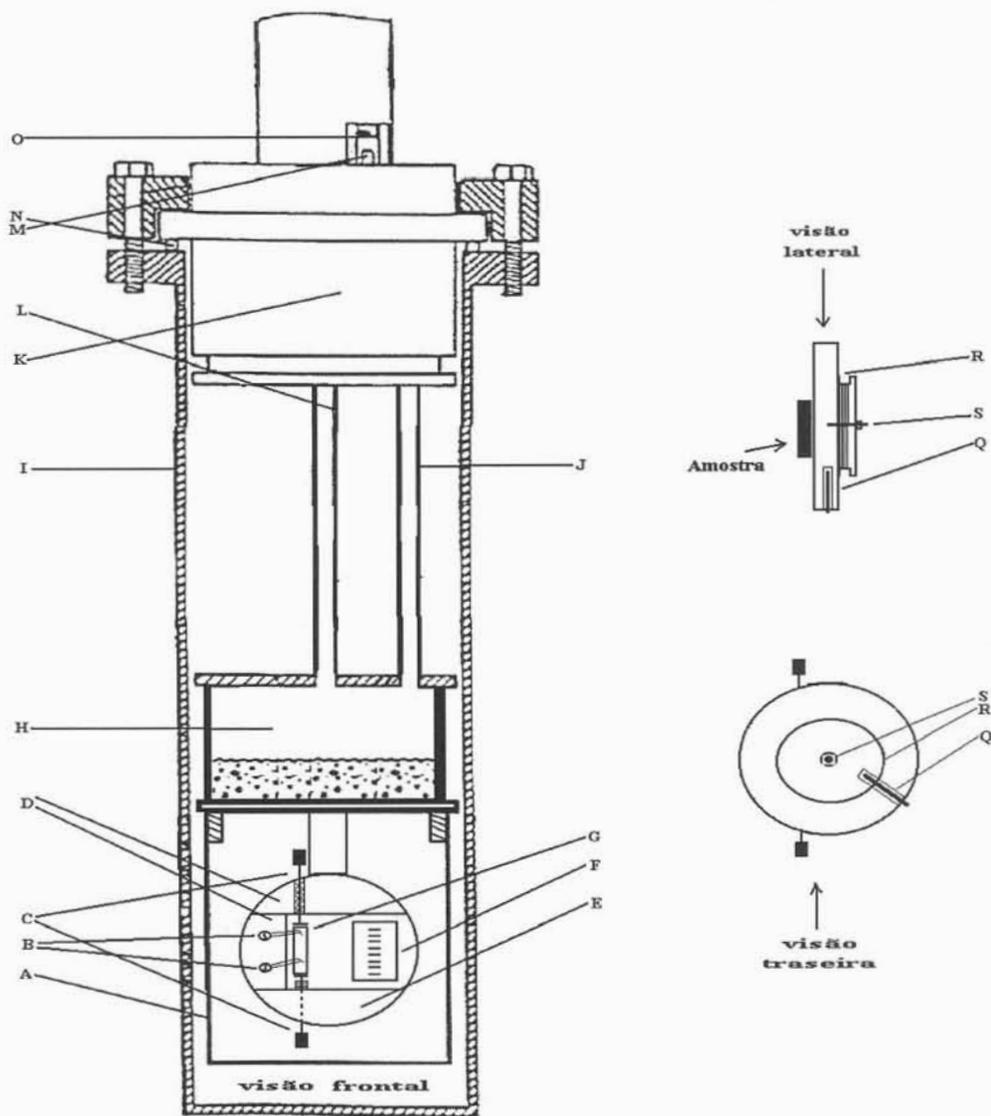


Figura 4-1: Esquema do criostato de medida de resistividade. (A) blindagem de cobre, (B) bornes de tensão, (C) bornes de corrente, (D e E) suporte isolante de sustentação dos bornes de tensão e corrente, (F) régua de terminais, (G) amostra, (H)reservatório de He líquido, (I) câmara, (J)conduto de gás He, (K) peça flangeada, (L) tubo de aço inox, (M) tubo capilar, (N) junta de vedação, (O) válvula para entrada de He líquido para o reservatório (H), (Q) termômetro de germânio, (R) enrolamento de fio do aquecedor, (S) termômetro de "carbon-glass".

2) Sistema de Vácuo e de Gases

O sistema de vácuo e de gases está mostrado na Fig. 4-2. Se constitui de duas partes: o sistema de alto-vácuo e o sistema de bombeio de He₄. Utiliza-se o bombeio de He₄ ou nitrogênio direto do banho quando desejamos baixar a temperatura da amostra de 4,2K para temperaturas por volta de 1,9K, ou de 77K para cerca de 65K, respectivamente. Para isso, permitimos a entrada de He líquido do banho pela válvula (O) (Ver Fig. 4-1) para dentro do reservatório (H) para bombeio pelo conduto (L).

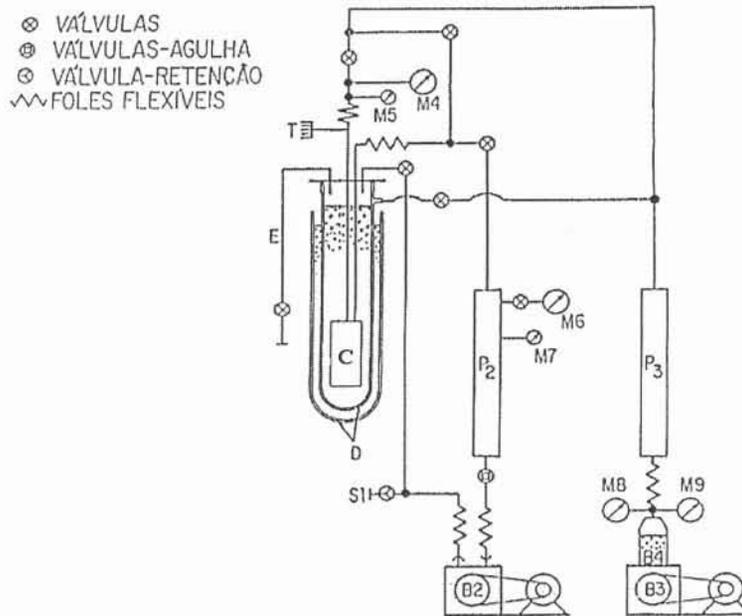


Figura 4-2: Esquema do conjunto de vácuo e de gases. (C) criostato de medida de resistividade visto na Fig. 1; (B₂ e B₃) bombas rotativas, (B₄) bomba difusora, (D) tubo de dewar, (E) tubo de transferência de He líquido, (M₄ M₉) medidores de pressão, (P₂ e P₃) reservatórios de pressão, (S₁) saída de He₄, (T) terminal de cabos elétricos.

O sistema de alto-vácuo possui a bomba rotativa B₃ (Edwards/8) e a bomba difusora B₄ que trabalha acoplada a um condensador de nitrogênio líquido (“trapp”). Este sistema possui ainda o reservatório P₃, os medidores M₈ (vácuo primário) e medidores M₉ (alto vácuo) monitorando a pressão de entrada de bomba e os medidores M₅ (vácuo primário) e M₄ (alto-vácuo) monitorando a pressão de entrada do criostato. Este mesmo sistema é responsável pela evacuação do volume entre as paredes do dewar mais interno no início da operação de medida. A transferência de hélio líquido é feita via tubo de transferência (E) do reservatório alimentador para dentro do dewar. O sistema de bombeio de He₄ possui uma bomba rotativa B₂ (Edwards/18), um reservatório de pressão P₂ e os medidores de pressão M₆ (1 a 800 mmHg) e M₇ (10⁻³ a 1 mmHg). Em S₁, recupera-se o gás He proveniente da saída do dewar e da bomba rotativa B₂.

3) Sistema Eletro-Eletrônico

Todos os contatos elétricos nas amostras, tanto para corrente como para tensão, foram feitos através de pressão mecânica. As ponteiros para as medidas de tensão do corpo de prova são pontiagudas, pois há a necessidade de precisão na determinação do caminho elétrico. Após cada medida, a amostra era pintada com esmalte na região dos contatos de tensão para posterior identificação precisa do caminho elétrico. A cada troca de amostra, estas ponteiros são bem polidas para se evitar resistências de contato, notadamente nas ponteiros que colhem o sinal de tensão.

As medidas de temperatura foram realizadas por meio de um termômetro de “carbon glass” calibrado de 1,4K até 300 K (Lake-Shore. CGR – 1 - 2000), utilizado em toda a faixa de temperatura, cujo sinal também serve de referência para o controlador de temperatura da mesa. Este mesmo controlador fornece a corrente de alimentação do sensor. O sinal de tensão fornecido pelo termômetro é lido por um computador interfaceado com o controlador de temperatura. O computador executa um programa em linguagem “Basic” que gerencia, através de uma interface GPIB – IEEE 488, todo o processo de medida e colhe dos equipamentos os sinais vitais da experiência (veja a Fig. 4-3), permitindo assim uma automatização completa do processo de medida.

No que tange diretamente às medidas da resistividade elétrica, a técnica empregada foi a de quatro pontas: dois contatos para a corrente e dois para a medida de tensão, utilizando-se corrente alternada de baixa frequência (100 Hz). Parte das medidas foi realizada com a técnica de Lock-in (amplificador sensível à fase - Stanford Research Systems – SR 530 – veja a Fig. 4-3a) com resolução melhor que uma parte em 10^4 . Neste esquema de medida um gerador de funções (HP – 33120A) fornece uma tensão de referência para uma fonte injetar uma corrente alternada no corpo de prova. O sinal de tensão proveniente da amostra é amplificado no Lock-in e enviado para o computador. A outra parte das medidas foi feita por um aparelho eletrônico (Resistômetro – veja a Fig. 4-3b) desenvolvido no setor de eletrônica do Instituto de Física (RD-2) pelo Bel. Mauro Fin. Este aparelho serviu de alimentador de corrente e amplificador da tensão proveniente da amostra. A corrente utilizada nas medidas foi de 100mA e a amplificação necessária para uma confortável leitura dos dados foi de 10 (ganho filtro) x 100 (ganho pré) x 20 (ganho saída). Como o nosso RD-2 não possui ainda a possibilidade de interfaceamento direto com o computador, os dados de tensão sobre a amostra foram primeiramente lidos em multímetro Keithley 196 (6 dígitos) e logo então transferidos para o computador através de uma interface tipo IEEE 488. Foram realizadas duas leituras sucessivas da ddp (diferença de potencial) em cada temperatura, adotando-se a média das mesmas como valor da medida.

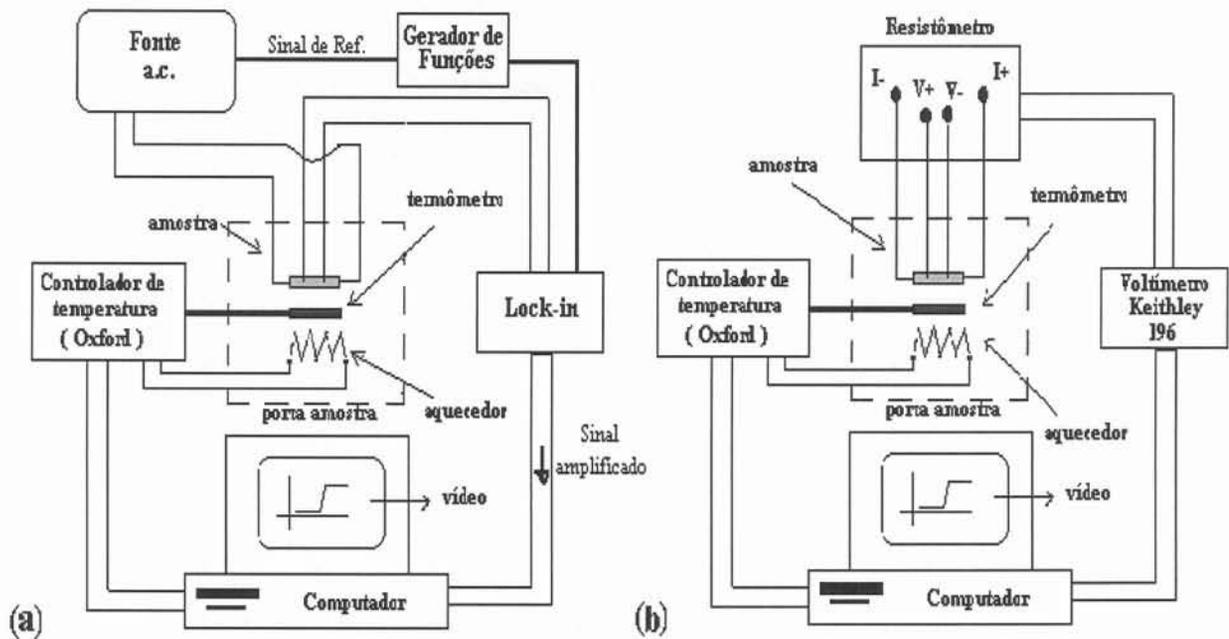


Figura 4-3: Em (a), vemos o diagrama esquemático do sistema eletrônico de medida da resistividade elétrica usando o amplificador Lock-in. Em (b), vemos o diagrama esquemático do sistema eletrônico de medida da resistividade elétrica usando o Resistômetro.

Após transferir-se o líquido refrigerante para dentro do dewar interno, espera-se o criostato entrar em equilíbrio térmico com o banho. Para favorecer um resfriamento rápido da amostra até a temperatura do banho, admite-se gás He no interior da câmara, que serve como termalizador entre a amostra e o banho térmico. Conseguindo o resfriamento da amostra, retira-se o gás He e dá-se início a medida da resistência elétrica. Conhecendo-se os fatores geométricos A (área da seção transversal da amostra) e L (caminho elétrico entre os contatos de tensão), determinamos a resistividade elétrica da amostra conforme a equação 4.1.

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (4.1)$$

c) Equipamento de Medidas Magnéticas (SQUID)

Neste trabalho foram realizadas medidas de magnetização *d.c.* com pequenos incrementos de campo magnético, mantendo-se a temperatura constante. Também foram feitas medidas variando-se a temperatura da amostra sob campo magnético externo aplicado fixo. Para tanto, foi utilizado um magnetômetro SQUID (MPMS XL – Magnetic Properties Measurement System), modelo 2000, fabricado pela Quantum Design.

O SQUID pode ser dividido, basicamente, em duas partes: a criogênica e a parte eletrônica e computacional de medida e controle, veja a Fig. 4-4.

A parte criogênica compõe-se de um criostato superisolado que contém a bobina supercondutora, o sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), os sensores de temperatura, o porta amostra, o “*servo motor*”, de alta qualidade, que é encarregado de fazer vibrar a amostra na região de medida (região central das bobinas coletoras de sinal – “pick-up”) e toda a eletrônica associada.

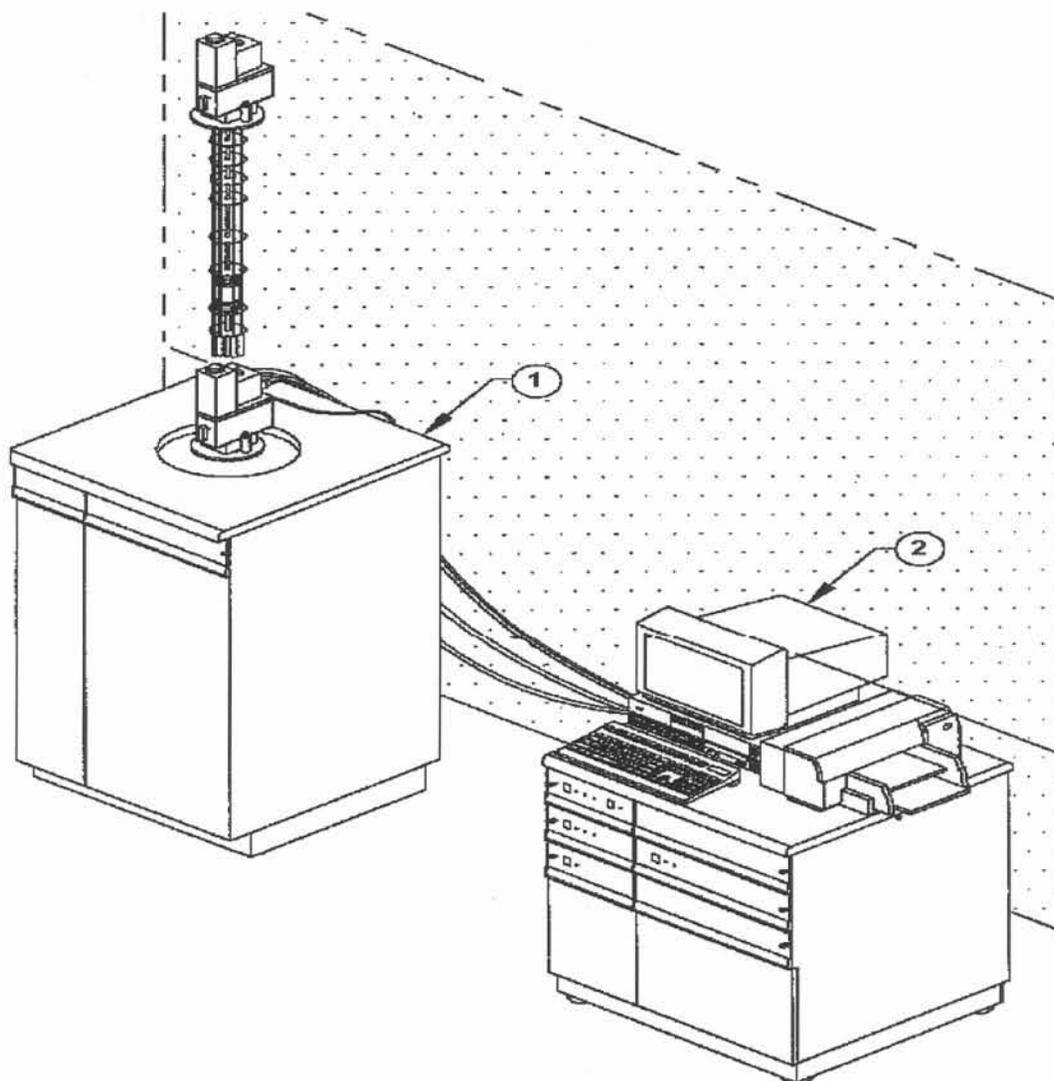


Figura 4-4: Magnetômetro. (1) Sistema criogênico e (2) sistema de controle.

O sistema eletrônico e computacional de medida e controle é constituído por um computador que gerencia de forma totalmente automatizada o equipamento inteiro através de uma interface IEEE-488. A faixa de temperatura pode ser programada pelo

usuário e vai de 1,9K até 350K, com precisão de 0,01K, numa taxa de resfriamento ou aquecimento que pode ser ajustada de 0,1K/min (lenta) até 10K/min (rápida). A faixa de campo magnético permite ao usuário programar a aplicação de campos externos até 5 T (Tesla) sobre a amostra, com incrementos de 1Oe. As medidas magnéticas *d.c.* podem ser feitas com uma precisão de até 5×10^{-9} emu.

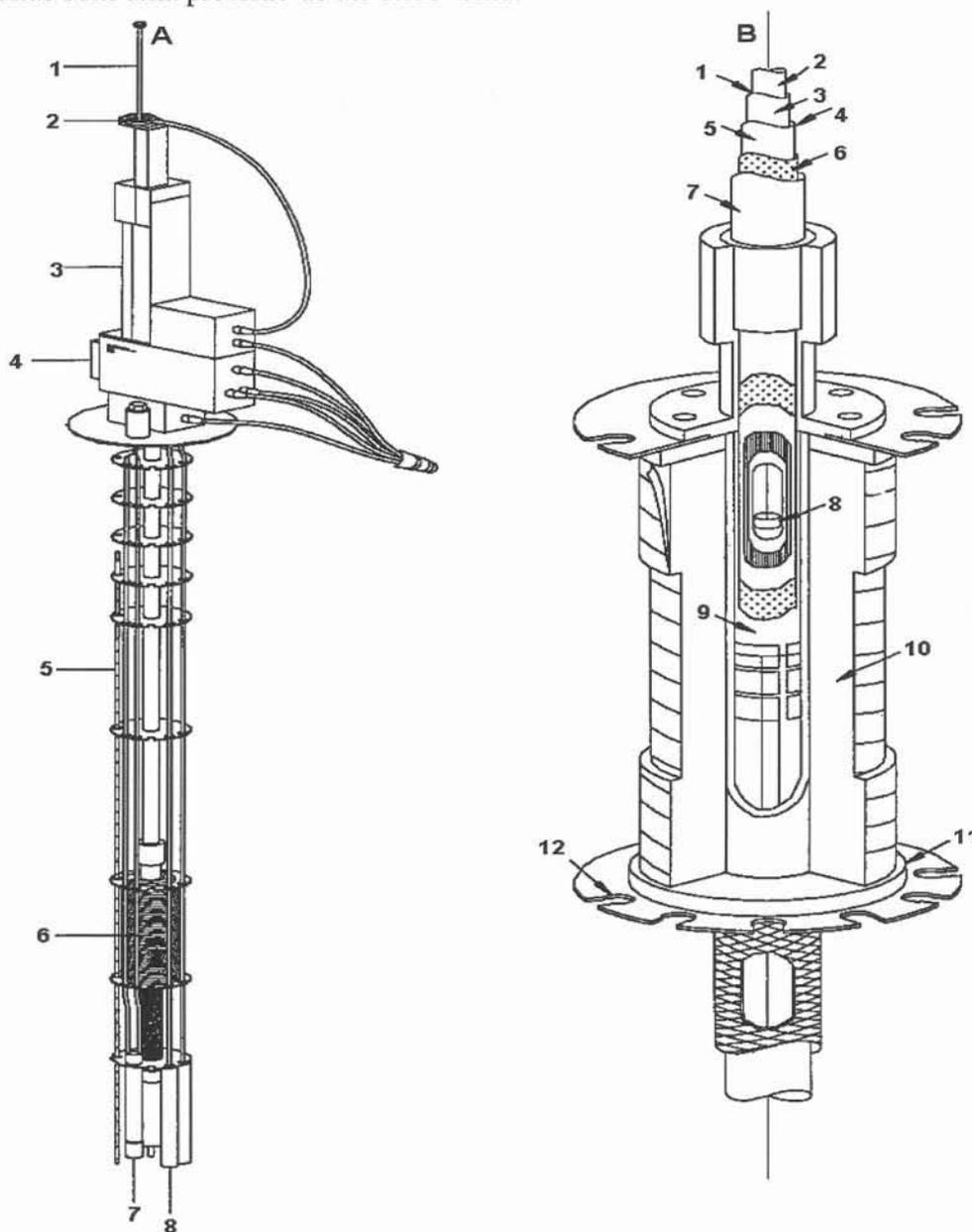


Figura 4-5: Vara de medidas e estrutura do criostato com os componentes magnéticos. Na figura A: 1-cana, 2-rotador da cana, 3-transporte da amostra, 4-sonda, 5-Sensor de nível de hélio, 6- Solenóide supercondutor, 7- Impedância, 8-Cápsula do SQUID. Na figura B: 1-Câmara da amostra, 2-Espaço da amostra, 3- Folha isotérmica com aquecedor, 4- Região de isolamento térmico, 5-Parede de vácuo interno, 6-Superisolamento, 7-Parede de vácuo externo, 8-Amostra, 9-Parede interna da bobina supercondutora, 10-Fio supercondutor multifilamentar, 11-Parede externa da bobina, 12-Culote.

O programa computacional do sistema é instalado numa plataforma Windows 95 e desenvolvido e atualizado freqüentemente pela próprio fabricante do equipamento. O programa permite ao usuário controlar o magnetômetro, programando as medidas através da montagem de um arquivo de comandos que vão sendo executados passo a passo pelo sistema.

Três controladores, gerenciados pelo computador do sistema se encarregam da operação do magnetômetro. O primeiro é um controlador de gás RSO que comanda a válvula de fluxo de gás e do aquecedor, a chave de fluxo de ar e a bomba de vácuo do sistema. O segundo controlador é uma ponte R/G modelo 1802 que comanda o termômetro e o aquecedor de gás. O último é um controlador modelo 1822 que comanda o transporte da amostra, o acoplamento do aquecedor interno e o SQUID, o dispositivo SQUID propriamente dito, a detecção do sinal SQUID, a fonte de corrente para a bobina supercondutora, a chave para a operação no modo persistente, a impedância e o detector de nível de hélio líquido. Resumindo, este controlador é responsável por todos os mecanismos vistos na Fig. 4-5.

O magnetômetro SQUID possui o modo RSO (*Reciprocating Sample Option*) de medida, que consiste em um método alternativo para medir o momento magnético das amostras. Nas medidas pelo procedimento RSO, a amostra, presa a uma haste, move-se segundo um oscilador harmônico simples na região da bobina de detecção que converte a mudança do fluxo magnético que passa por ela em voltagem, veja a Fig. 4-6. Após o sinal de voltagem ter sido coletado, este passa por um tratamento matemático que o ajusta à curva de resposta magnética de um dipolo ideal. Assim o processador de sinais digital (DSP), determina o momento magnético.

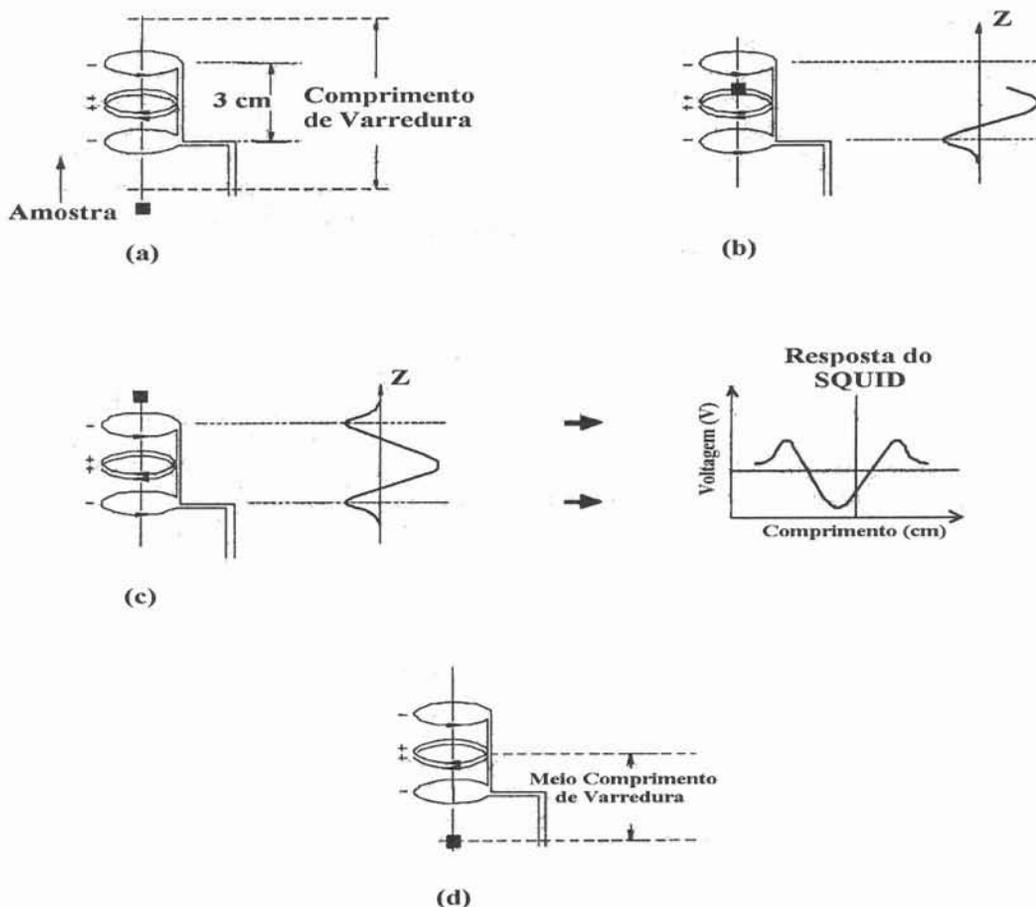


Figura 4-6: Movimento oscilatório que a amostra faz no interior das bobinas coletoras "pick-up" e o gráfico para o sinal de voltagem gerado em função da posição da amostra. De (a) até (c), a amostra realiza seu movimento de subida atravessando completamente a região das bobinas. O primeiro pico corresponde a primeira bobina do conjunto e a seguir aparece um segundo pico maior, de sinal oposto, quando a amostra está passando pelas duas bobinas centrais. O terceiro pico corresponde a bobina superior e tem o mesmo sinal do primeiro pico. O item (d) acima indica a região central das bobinas onde o sinal de voltagem fica amplificado. Importante notar que nenhum sinal referente ao campo externo aplicado pelas bobinas supercondutoras é sentido pois este não varia no momento em que se está fazendo a medida.

No método RSO de medida magnética vemos duas grandes vantagens: (a) a amostra não pára em cada posição de leitura, permitindo que os dados sejam obtidos mais rapidamente que em um método DC convencional, (b) as técnicas de lock-in empregadas no DSP minimizam a contribuição de ruídos de baixa frequência durante a medida, resultando numa coleta de dados feita com uma sensibilidade de 5×10^{-9} emu.

A taxa de variação da temperatura utilizada nas medidas foi de 0,2K/min. O magnetômetro faz a leitura do sinal magnético e da temperatura em intervalos periódicos de 0,2K. Esta lenta variação de temperatura tem por objetivo diminuir os efeitos de gradiente térmico.

Todos os resultados das medidas magnéticas feitas neste trabalho podem ser vistos no capítulo 5.

d) Fabricação e caracterização das amostras e conformação dos corpos de prova.

Para a realização do presente trabalho foram preparadas amostras de borocarbeto pseudo-quaternários intermetálicos das séries $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ com $x = 0,0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,10$ e $0,15$.

Elemento químico	Pureza nominal (%)	Fabricante
Y	99,9%	Aldrich
Ni	99,9%	Aldrich
Mn	99,98%	Johnson Matthey
B	99,5%	Alfa Aesar
C	99,9995	Alfa Aesar

Tabela 4-1: Pureza dos elementos químicos utilizados na fabricação das amostras e seus fabricantes.

Os elementos químicos, com alto grau de pureza (ver Tab. 4-1), foram estequiometricamente pesados com precisão melhor que 10^{-4} g, antes da fusão. As fusões das amostras foram feitas num forno à arco, sob uma atmosfera de gás argônio, na presença de um “getter” de Ti. As perdas de massa após a fusão foram pequenas sendo que as de maior concentração de Mn apresentaram as maiores perdas (ver Tab. 4-2). Isto pode ser explicado pela alta pressão de vapor deste elemento químico no processo de fusão. A massa total fundida ficou em torno de 5,5g e todas as amostras sofreram pelo menos cinco re-fusões, visando a máxima homogeneidade.

A qualidade de nossas amostras e suas propriedades físicas são muito sensíveis à história térmica dos compostos. Visando o maior ordenamento possível e a diminuição dos defeitos da estrutura cristalina ocorridos durante o processo de fusão, as amostras passaram por um longo tratamento térmico em alta temperatura num forno elétrico com temperatura controlada. Este tratamento foi feito em cápsulas de quartzo evacuadas que continham folhas de tântalo envolvendo a amostra. O resfriamento foi lento até o ambiente (8 horas).

Após o tratamento térmico, uma parte de cada amostra, foi cortada por uma máquina de eletro-erosão, que foi adaptada para funcionar com um fio comercial de uma liga de tungstênio e cobre como ferramenta de corte, (veja a Fig. 4-7). Parte do material foi destinado à análise por difratometria de raio-X e o restante usado para o preparo dos corpos de prova que foram conformados adequadamente para as medidas de resistividade elétrica e magnetização (veja o apêndice A deste trabalho). Por trituração, pulverizamos e separamos o material de análise através de uma peneira de 270 mesh (53 μ m). A amostra foi bem pulverizada para minimizar o efeito de orientação preferencial nos grãos do material (textura). Este pó foi colocado em cápsula de quartzo evacuada para receber novo tratamento térmico à 850°C, por oito horas, sendo após resfriado lentamente também por oito horas. O forno usado foi o mesmo do tratamento térmico da amostra inteira e a finalidade deste novo tratamento térmico foi diminuir tensões mecânicas internas (“stress”) causadoras de defeitos na rede cristalina devido ao processo de trituração.

Amostra	Massa fundida (g)	Perdas na fusão (%)	Histórico térmico*
YNi_2B_2C	5,5	0,70	5 dias a 1150°C
$Y(Ni_{0,99}Mn_{0,01})_2B_2C$	5,5	0,60	5 dias a 1100°C
$Y(Ni_{0,975}Mn_{0,025})_2B_2C$	5,5	0,72	5 dias a 1150°C
$Y(Ni_{0,95}Mn_{0,05})_2B_2C$	5,5	0,86	5 dias a 1100°C
$Y(Ni_{0,90}Mn_{0,10})_2B_2C$	5,5	1,38	5 dias a 1150°C
$Y(Ni_{0,85}Mn_{0,15})_2B_2C$	5,5	1,37	5 dias a 1100°C

Tabela 4-2: Dados relativos à fabricação e tratamento térmico das amostras de borocarbeto estudadas neste trabalho. (*) Todas as amostras ficaram sujeitas a um processo de resfriamento lento até ambiente durante oito horas após o fim do tratamento térmico.

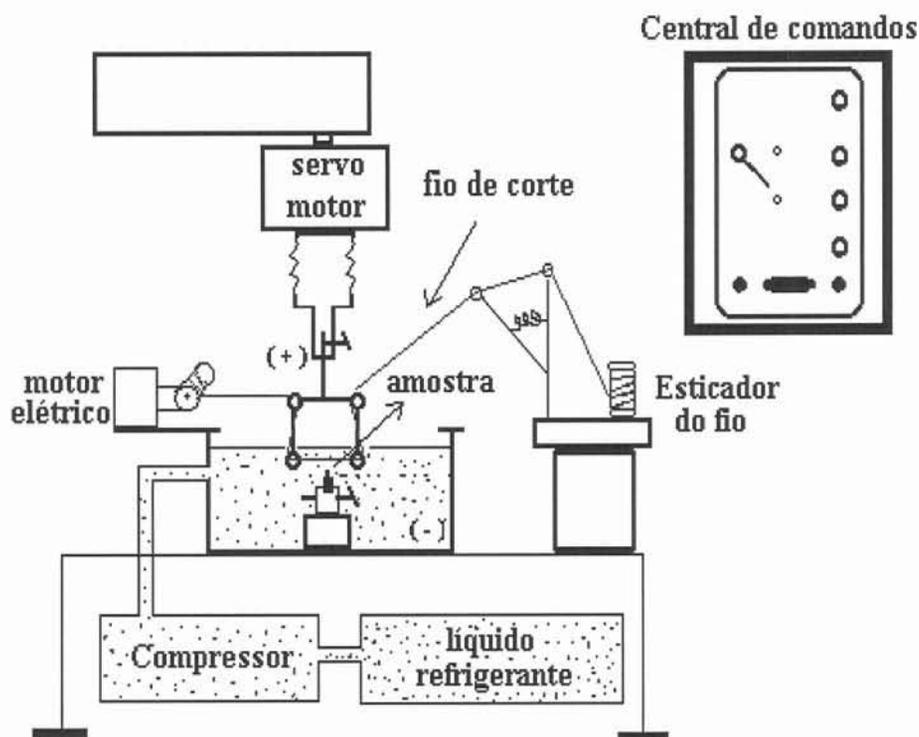


Figura 4-7: Visão geral do processo de corte das amostras para extração de material destinado à análise por difração de raio-X e para conformação de corpos de prova para as medidas de resistividade elétrica. O fio sai de um carretel puxado por um motor elétrico e passa por um suporte esticador que serve como guia e tencionador antes de realizar o corte na amostra

As amostras foram submetidas à análise por difração de raio-X, no difratômetro Siemens D500 do IF-UFRGS, utilizando-se a radiação $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do cobre ($\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$) ou a radiação $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do cobalto ($\lambda_1 = 1,78897 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,79285 \text{ \AA}$). Os espectros assim obtidos, com raias características da estrutura cristalina $I4/mmm$ dos borocarbetes estão no apêndice B deste trabalho, onde também apresentamos comentários sobre o método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas e sobre o funcionamento do programa Fullprof utilizado para a caracterização de fases em amostras cristalinas. O uso deste programa possibilitou a determinação dos parâmetros de rede cristalina de nossas amostras (veja a primeira seção do capítulo 5).

Após nos certificarmos da boa qualidade das amostras fabricadas e tratadas termicamente, passamos ao processo de conformação dos corpos de prova que foram utilizados para as medidas magnéticas e de transporte elétrico. Para avaliar a

resistividade residual das amostras, foram preparados corpos de prova no formato de um paralelepípedo com dimensões adequadas. Assim, utilizamos novamente a máquina de eletro-erosão que, além de propiciar precisão no corte, evita o aparecimento de defeitos que poderiam ser introduzidos por tensão mecânica na amostra.

O quadro abaixo resume as dimensões das amostras utilizadas nas medidas de resistividade elétrica.

<u>Amostra</u>	A (mm ²)	L (mm)
YNi ₂ B ₂ C	6,465	7,490
Y(Ni _{0,99} Mn _{0,01}) ₂ B ₂ C	6,630	5,900
Y(Ni _{0,975} Mn _{0,025}) ₂ B ₂ C	3,920	7,700
Y(Ni _{0,95} Mn _{0,05}) ₂ B ₂ C	2,935	4,850
Y(Ni _{0,90} Mn _{0,10}) ₂ B ₂ C	2,940	4,820
Y(Ni _{0,85} Mn _{0,15}) ₂ B ₂ C	6,003	6,200

Tabela 4-3: Dados geométricos das amostras da série Y(Ni_{1-x}Mn_x)₂B₂C utilizadas nas medidas de transporte eletrônico deste trabalho.

Usamos novamente a máquina de eletro-erosão para obter corpos de prova no formato esférico, pois assim conseguimos contabilizar facilmente a contribuição do efeito desmagnetizante indesejável nas medidas magnéticas (veja o apêndice A). A obtenção das esferas foi feita em duas etapas:

Na primeira etapa, a amostra foi colada adequadamente sobre um suporte maciço de latão, que possuía um orifício por onde um parafuso era atarraxado, até se conseguir um bom contato elétrico entre a amostra e o suporte. Dentro do orifício, entre o parafuso e a amostra, colocamos uma pequena quantidade do fio usado no corte anterior, que serve agora como ponte de contato elétrico entre a amostra e o suporte. A seguir, o conjunto amostra mais suporte de latão foi preso a uma pequena morsa que ficava em contato direto com o eletrodo negativo da máquina de eletro-erosão e debaixo da ferramenta de corte (eletrodo positivo). A amostra foi conformada usando uma ferramenta de corte na forma de um cilindro oco (tubo) feito em cobre eletrolítico comercial. Durante o corte, a ferramenta vai desbastando a amostra por descargas elétricas e chega-se ao final do processo obtendo-se um corpo de prova cilíndrico “perfeito” com comprimento cerca de quatro vezes o valor do seu diâmetro. O processo de arrefecimento do corte é feito por um líquido refrigerante, contido numa cuba fechada, que envolve totalmente o conjunto amostra mais ferramenta de corte (veja Fig. 4-8a).

Na segunda etapa do corte, uma das extremidades do corpo de prova cilíndrico obtido na primeira etapa foi presa a um mandril giratório solidário ao eixo de um motor elétrico. O cilindro giratório foi cortado ortogonalmente, numa de suas extremidades, com a mesma ferramenta de corte da etapa anterior, de forma que obtivemos assim um corpo de prova esferoidal, como desejado. Nesta última etapa, a refrigeração do corte se deu através de um jato do líquido refrigerante sobre a região de corte (veja Fig. 4-8b).

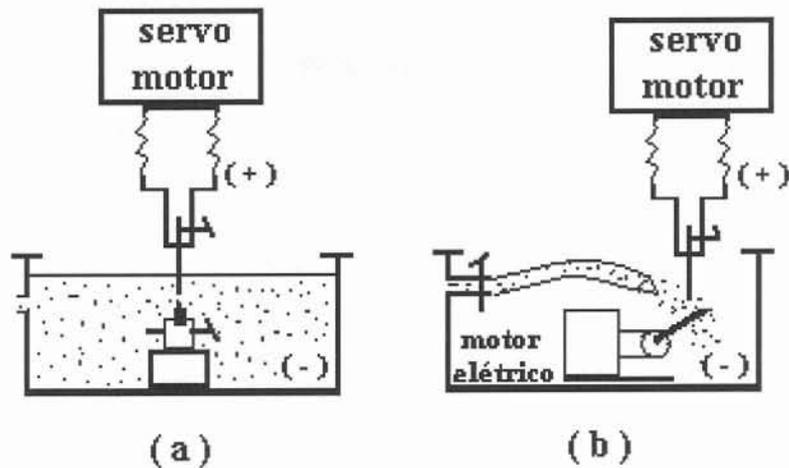


Figura 4-8: (a) primeira etapa do corte, onde é fabricado o cilindro precursor do segundo corte; (b) segunda etapa de corte onde é fabricado o corpo de prova esférico.

O quadro abaixo resume as dimensões das amostras esféricas utilizadas nas medidas magnéticas.

<u>Amostra</u>	Raio (cm)	Volume (cm ³)
YNi ₂ B ₂ C	0,200178	0,033600
Y(Ni _{0,99} Mn _{0,01}) ₂ B ₂ C	0,159259	0,016920
Y(Ni _{0,975} Mn _{0,025}) ₂ B ₂ C	0,201751	0,034398
Y(Ni _{0,95} Mn _{0,05}) ₂ B ₂ C	0,218500	0,043700
Y(Ni _{0,90} Mn _{0,10}) ₂ B ₂ C	0,213000	0,040480
Y(Ni _{0,85} Mn _{0,15}) ₂ B ₂ C	0,191750	0,029530

Tabela 4-4: Dados geométricos das amostras da série Y(Ni_{1-x}Mn_x)₂B₂C utilizadas nas medidas de magnéticas deste trabalho.

Capítulo 5

Apresentação e Análise dos Resultados

a) Introdução

Neste capítulo mostramos os resultados experimentais obtidos neste trabalho e os discutimos à luz das teorias e dos modelos apresentados no capítulo 3.

b) Medidas do Parâmetro de Rede

As análises sobre os difratogramas de raio-X mostrados no apêndice B foram realizadas usando o programa Fullprof e apontam para o aparecimento de uma fase cristalina majoritária (I4/mmm) relativa aos nossos compostos borocarbeto. Esta fase principal ocorre sempre com quantidade igual ou superior a 95% do volume da amostra. Os parâmetros de rede encontram-se em boa concordância com a literatura (veja o capítulo 2). Na Tab. 5-1 colocamos os parâmetros de rede obtidos e os respectivos erros de ajuste polinomial indicados pelo Fullprof.

<u>Amostra</u>	<u>a ± Δa</u> (angstroms)	<u>c ± Δc</u> (angstroms)
YNi ₂ B ₂ C	3,5271 ± 1,49E-4	10,5428 ± 5,24E-4
Y(Ni _{0,99} Mn _{0,01}) ₂ B ₂ C	3,5266 ± 1,45E-4	10,5449 ± 4,96E-4
Y(Ni _{0,975} Mn _{0,025}) ₂ B ₂ C	3,5265 ± 1,24E-4	10,5470 ± 3,86E-4
Y(Ni _{0,95} Mn _{0,05}) ₂ B ₂ C	3,5272 ± 1,44E-4	10,5477 ± 5,29E-4
Y(Ni _{0,90} Mn _{0,10}) ₂ B ₂ C	3,5264 ± 2,28E-4	10,5525 ± 7,73E-4
Y(Ni _{0,85} Mn _{0,15}) ₂ B ₂ C	3,5275 ± 2,20E-4	10,5605 ± 7,84E-4

Tabela 5-1: Dados relativos a rede cristalina tetragonal das amostras de borocarbeto estudadas neste trabalho. O valor (Δ) significa o erro associado ao valor do parâmetro de rede que foi obtido no refinamento da estrutura cristalina usando o programa Fullprof. Detalhes referentes ao processo de fabricação das amostras encontram-se no capítulo 4.

c) Medidas de Transporte Eletrônico

Regime de baixas temperaturas

A resistividade elétrica em regime de baixa e alta temperatura foi medida usando a técnica de quatro pontos (veja detalhes da medida no capítulo 4), e os resultados são mostrados na Fig. 5-1.

A Tab. 5-2 mostra as temperaturas críticas supercondutoras (T_c) para as diferentes quantidades de Mn substituídas no composto Y(Ni_{1-x}Mn_x)₂B₂C. Estas temperaturas críticas foram obtidas usando o valor correspondente ao máximo do pico da derivada da curva da resistividade elétrica contra a temperatura e os erros indicados foram estimados da largura do pico da derivada a meia altura. O pequeno valor das

larguras de transição para baixas concentrações de Mn $x = 0,0$ até $x = 0,05$ evidencia a boa qualidade das amostras fabricadas.

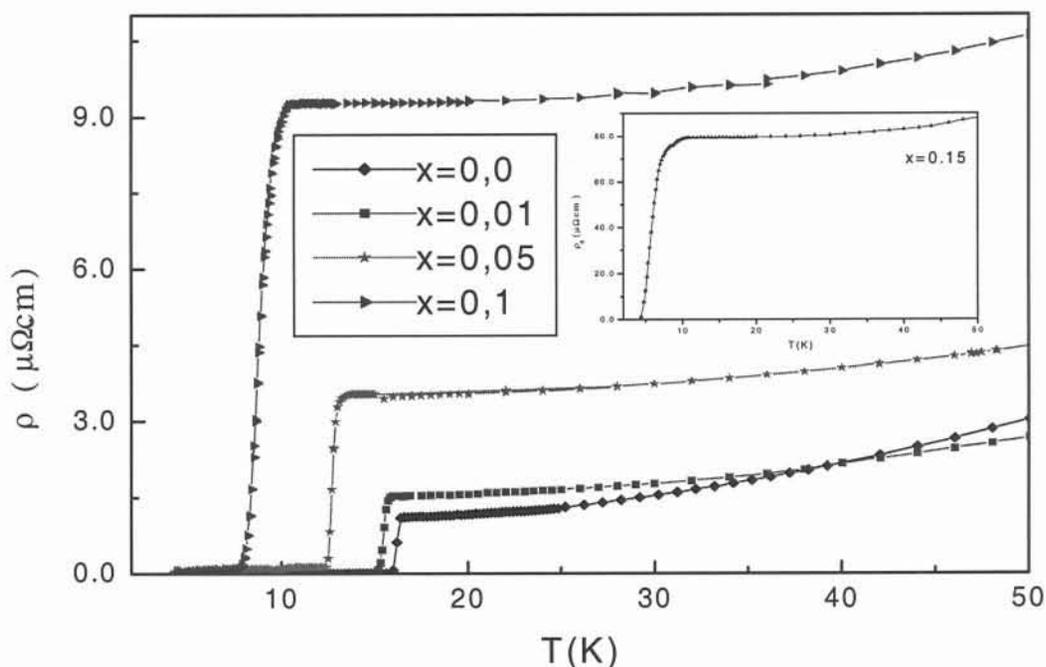


Figura 5-1: Resistividade elétrica no regime de baixa temperatura para $x = 0,0; 0,01; 0,05; 0,10$ e no gráfico interno vemos a medida resistiva da amostra de $x = 0,15$.

Os resultados obtidos para as temperaturas críticas supercondutoras T_c , como função da concentração de Mn, são mostrados na Fig. 5-2. Com o objetivo de comparar estes resultados com outros trabalhos envolvendo impurezas que não o Mn também apresentamos os resultados experimentais de T_c para $M = \text{Fe}^{(84)}, \text{Co}^{(85)}$ e $\text{Cu}^{(85)}$ no composto $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ e $A = \text{Ho}^{(50)}$ e $\text{Lu}^{(51)}$ no composto $(\text{Y}_{1-x}\text{A}_x)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$. Importante notar que no caso dos compostos com impurezas Fe ou Co nenhum momento magnético foi detectado sobre as mesmas porém um forte efeito de redução da T_c está presente. Recentemente foram publicados⁽⁸⁶⁾ estudos teóricos relativos a influência de impurezas não magnéticas sobre a variação da T_c para supercondutores com parâmetro de ordem com simetria não s . Para estes casos, ao contrário dos casos com parâmetro de ordem de simetria s , impurezas não magnéticas introduzem um forte decréscimo da T_c com o aumento da concentração.

<u>Amostra</u>	$T_c \pm \Delta T$ (K)
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$16,18 \pm 0,5$
$\text{Y}(\text{Ni}_{0,99}\text{Mn}_{0,01})_2\text{B}_2\text{C}$	$15,48 \pm 0,5$
$\text{Y}(\text{Ni}_{0,975}\text{Mn}_{0,025})_2\text{B}_2\text{C}$	$13,29 \pm 0,45$
$\text{Y}(\text{Ni}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_2\text{B}_2\text{C}$	$12,70 \pm 0,45$
$\text{Y}(\text{Ni}_{0,90}\text{Mn}_{0,10})_2\text{B}_2\text{C}$	$8,70 \pm 1,5$
$\text{Y}(\text{Ni}_{0,85}\text{Mn}_{0,15})_2\text{B}_2\text{C}$	$5,70 \pm *$

Tabela 5-2: Dados da temperatura crítica supercondutora T_c (K) os respectivos erros. (*) O valor para o erro na temperatura crítica T_c não pode ser estimado devido a limitações na faixa de temperatura da medida.

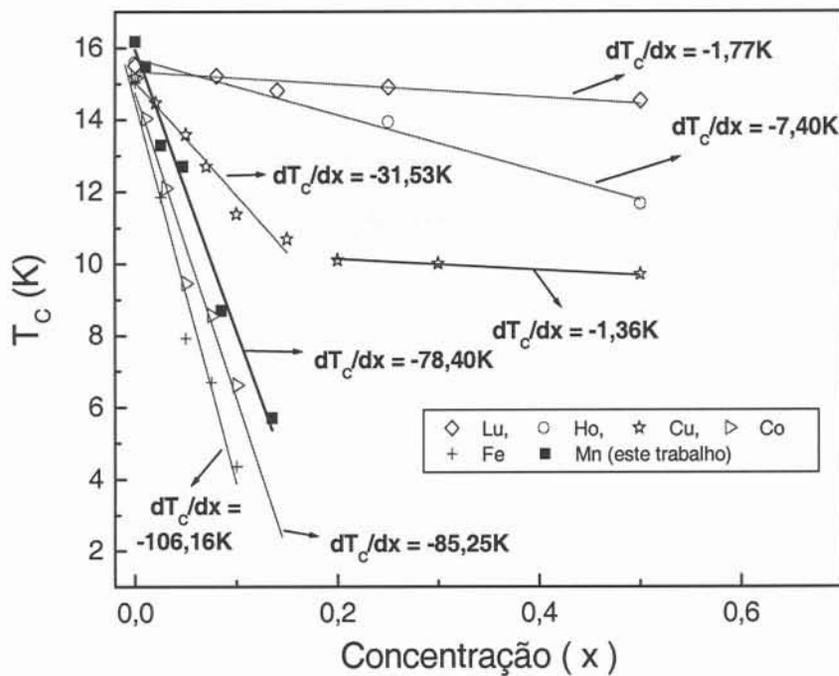


Figura 5-2: Temperatura crítica supercondutora T_c como função da concentração de impurezas de Mn, $Fe^{(84)}$, $Co^{(85)}$ e $Cu^{(85)}$ no sítio do Ni e de $Ho^{(50)}$ e $Lu^{(51)}$ no sítio do elemento Y.

Os resultados experimentais da Fig. 5-2 (queda da temperatura crítica supercondutora T_c para as impurezas não magnéticas de Co, Fe e Cu) apontam os borocarbeto como bons candidatos a exibir parâmetro de ordem supercondutor com simetria não $s^{(87)}$. O decréscimo da temperatura crítica T_c , no caso da adição da impureza Ho, é bem menor que quando comparado com as substituições dos átomos de Ni. Uma possível interpretação vem do fato de que os pares supercondutores são principalmente de caráter “ $3d$ ” e o espalhamento fica mediado somente pelos elétrons que fazem a hibridização entre as sub-redes. Isto acontece porque os momentos magnéticos associados ao sítio cristalino do Ho estão na sub-rede não supercondutora. No caso da mudança do elemento Y por Lu não existe nenhum efeito de quebra de pares e o decréscimo da T_c está associado apenas às mudanças no acoplamento elétron-fonon, provocados pela alteração da estrutura cristalina. Estes fatos revelam o efeito peculiar causado pela introdução de impurezas de Mn nos borocarbeto, pois sua capacidade de quebra de pares supercondutores é pouco menor do que a verificada no caso de impurezas de Co e Fe (que não apresentam momentos magnéticos nestes compostos), muito embora exista momento magnético associado ao Mn.

É interessante observar o fato de que a diferença de carga do Mn em relação ao Ni é $\Delta Z = 3$, em relação ao Co é $\Delta Z = 1$ e em relação ao Fe é $\Delta Z = 2$, o que indica ser esta diferença de carga um fator relevante no surgimento do momento magnético nos sítios da impureza de Mn.

Regime de altas temperaturas

A medida de transporte elétrico em alta temperatura é dominada por espalhamentos induzidos por fonons, o que faz com que a medida resistiva seja uma fonte alternativa para extrair alguma informação sobre a função espectral elétron fonon $\alpha^2 F(\omega)$, central na discussão da supercondutividade induzida por fonons.

Na Fig. 5-3 reproduzimos a densidade de estados de fonons $F(\omega)$ para Ni, B e Ni + B obtida por técnicas de espalhamento inelástico de neutrons⁽⁴⁹⁾, com a qual nós construímos nosso modelo para a função espectral elétron-fonon.

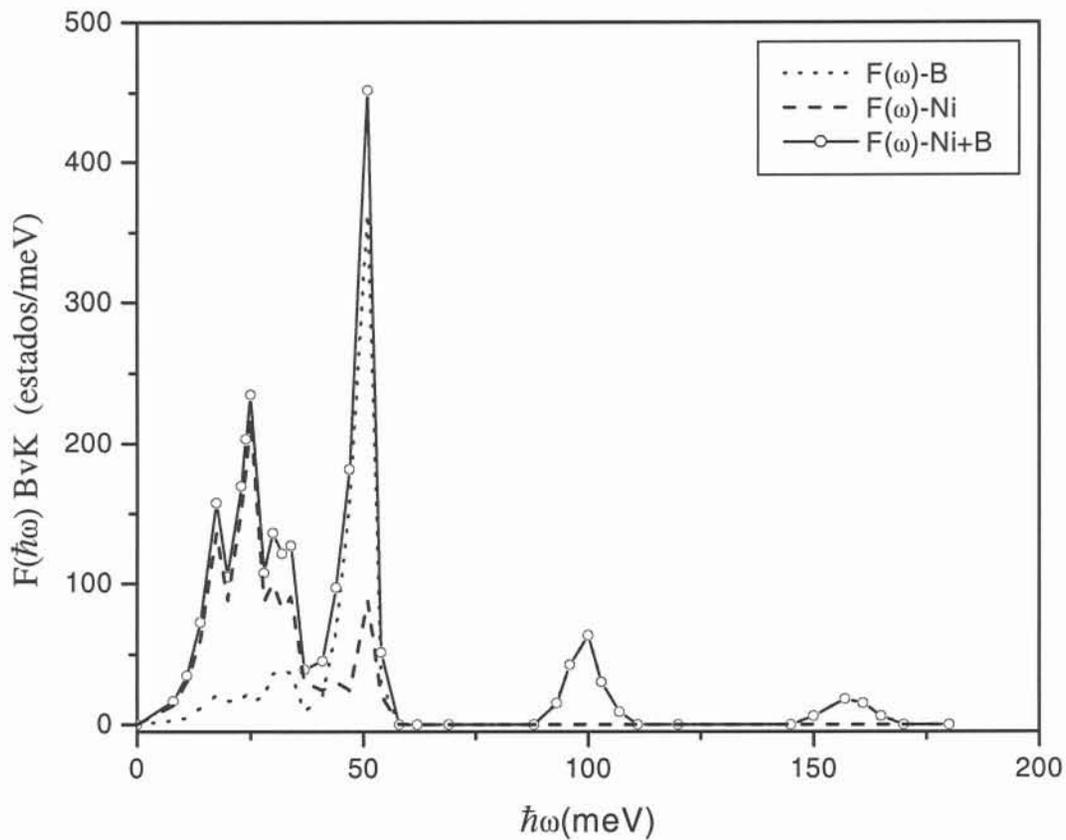


Figura 5-3: Densidade de estados de fonons associada as vibrações dos átomos de Ni e B obtidas pela técnica de espalhamento inelástico de neutrons⁽⁶⁾.

Na Fig. 5-4, vemos as funções espectrais aproximadas $\alpha^2 F(\omega)$, determinadas a partir da densidade de fonons experimental $F(\omega)$ e do uso das funções de Moriya, conforme descrito no modelo para resistividade em altas temperaturas dentro do capítulo 3.

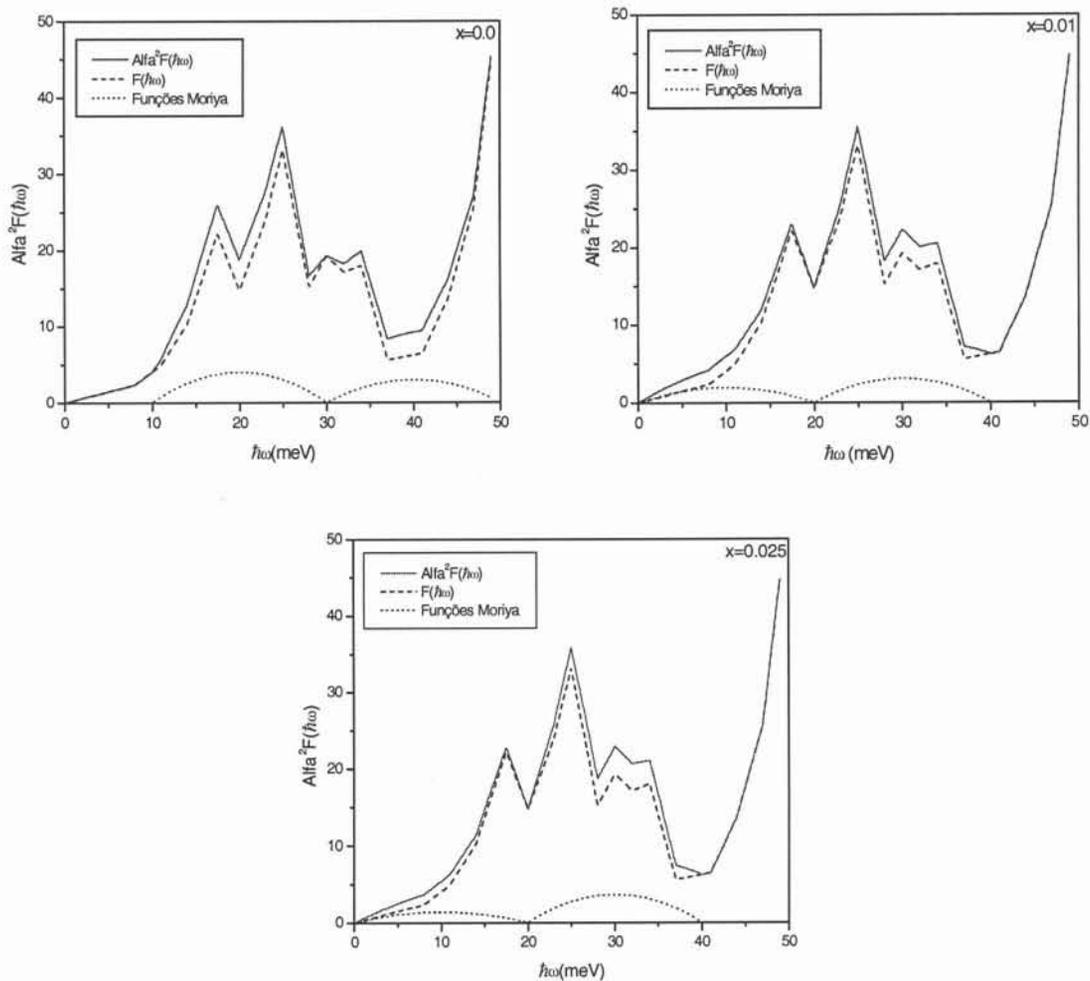


Figura 5-4: Vemos a função espectral $\alpha^2 F(\omega)$ obtida do modelo para a resistividade em altas temperaturas aplicado ao composto puro e aos compostos com $x = 0,01$ e $x = 0,025$.

A comparação do modelo usado para descrever a resistividade em alta temperatura com os dados experimentais pode ser vista na Fig. 5-5. A boa descrição dos dados experimentais (inclusive o cruzamento das curvas de $x = 0,0$ e $x = 0,01$) foi conseguida usando, no modelo, os valores da resistividade residual experimental ($\rho_0 = \rho(T^+ \rightarrow T_c)$) sendo $4,46 \mu\Omega\text{cm}$ para $x = 0,0$; $5,856 \mu\Omega\text{cm}$ para $x = 0,01$ e $11,55 \mu\Omega\text{cm}$ para $x = 0,025$.

Pode ser notado na Fig. 5-5 que a curva de resistividade para o composto puro apresenta a maior derivada comparando com os casos dos compostos com Mn. Para descrever a presença do Mn no composto foi preciso deslocar o centro das funções Moriya para energias mais baixas diminuindo a contribuição dos fonons de altas energias para o espalhamento resistivo.

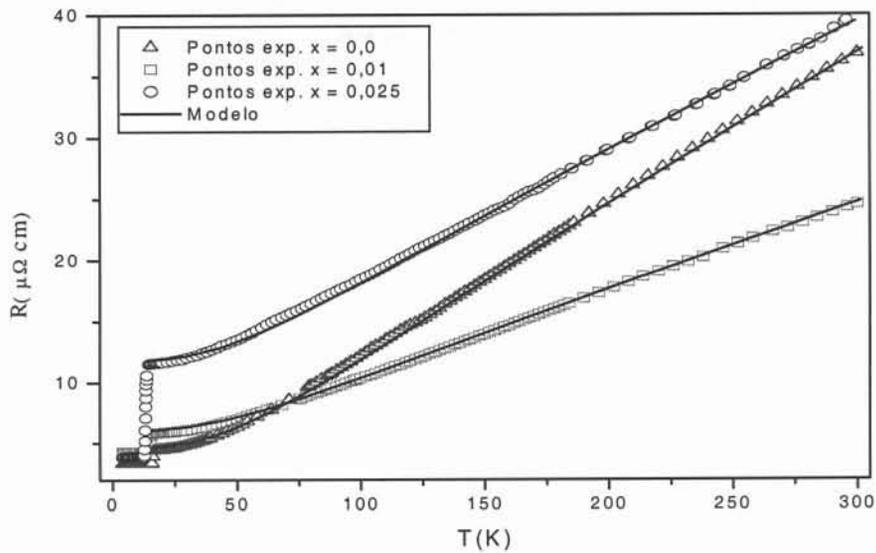


Figura 5-5: Em (a) vemos a função espectral $\alpha^2 F(\omega)$ obtida do modelo para a resistividade em altas temperatura

Os resultados obtidos para a função espectral $\alpha^2 F(\omega)$ sugerem uma extensão das experiências com medidas de neutrons para comparar com nossos resultados indiretos.

d) Medidas Magnéticas

Medidas de susceptibilidade magnética

Medidas da susceptibilidade magnética d.c. foram feitas usando a técnica de SQUID (veja o capítulo 4) na faixa de temperatura de 4,2K até 25K com campo aplicado de 20 Oe para todas as amostras. Os resultados dos procedimentos usuais “zero field cooled” (ZFC) e “field cooled” (FC) estão mostrados na Fig. 5-6. A série aqui reportada não inclui a amostra de concentração $x=0,025$ devido a problemas técnicos ocorridos durante a sua conformação esférica.

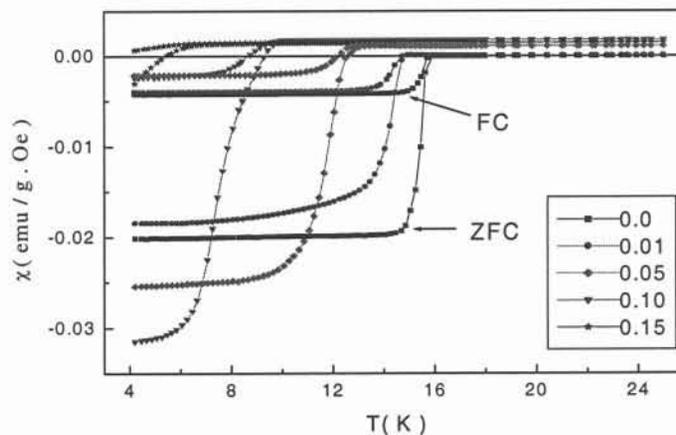


Figura 5-6: Medidas da susceptibilidade magnética d.c. para todas as amostras, feitas com campo aplicado de 20 Oe e para temperaturas que vão de 4,2K até 25K. O campo remanente da bobina supercondutora foi devidamente descontado através da medida da susceptibilidade magnética de uma amostra de Pd feita antes da experiência. O campo magnético terrestre foi desprezado.

A Fig. 5-6 nos mostra o decréscimo da temperatura crítica supercondutora T_c com o aumento da concentração da impureza de Mn. As curvas ZFC mostram a presença do efeito Meissner através de um forte sinal diamagnético e as curvas FC apontam para o comportamento remanente usual devido ao aprisionamento de vórtice dentro do volume supercondutor quando decrescemos a temperatura. Claramente, vemos o aprisionamento de vórtice crescer para altas concentrações. Acima da temperatura supercondutora T_c , a magnetização de saturação cresce com a concentração de Mn até $x = 0,10$ e depois volta a decair, refletindo a variação do momento magnético do Mn com a concentração da impureza, veja a Tab. 5-3.

Medidas de histerese magnética

Curvas de magnetização isotérmicas ($T = 4,2K$) para campos aplicados até 5 Tesla foram obtidas para nossas amostras. A Fig. 5-7 apresenta a magnetização experimental para a amostra de $x = 0,0$ nas temperaturas de 4,2K e 10,0K e a Fig. 5-8 mostra as medidas referentes aos casos de $x = 0,01$ e 0,05, para $T = 4,2K$. Para $x = 0,0$ podemos ver os efeitos de temperatura sobre os laços de histerese magnética; como esperado, as curvas de magnetização tendem a zero para grandes campos aplicados e, para altas temperaturas, o laço tende a se fechar ao redor do valor de campo nulo.

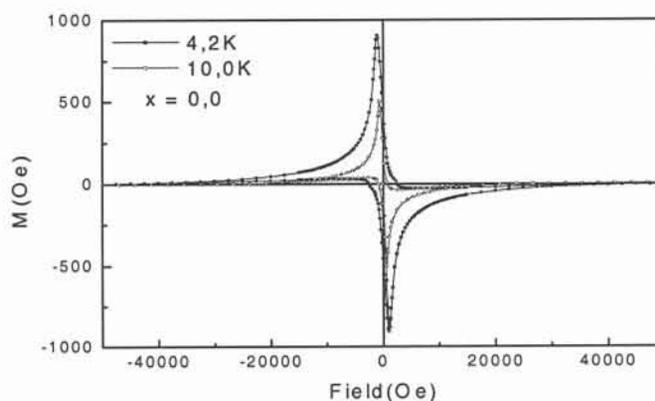


Figura 5-7: Curva de magnetização experimental para $x = 0,0$ e temperatura $T = 4,2 K$ e $T = 10,0 K$.

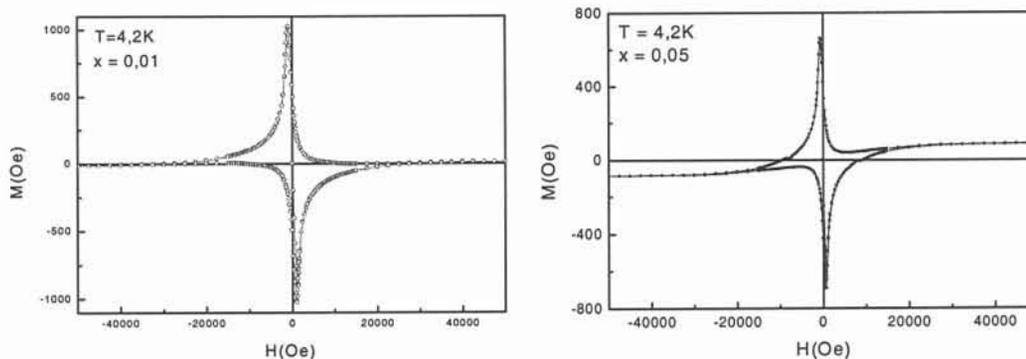


Figura 5-8: Curvas de magnetização experimental para $x = 0,01$ e $x = 0,05$.

Para as amostras com Mn, vemos a tendência de saturação para uma magnetização finita para campos ao redor de 5 Tesla, refletindo a existência de momento magnético sobre o sítio do Mn no composto.

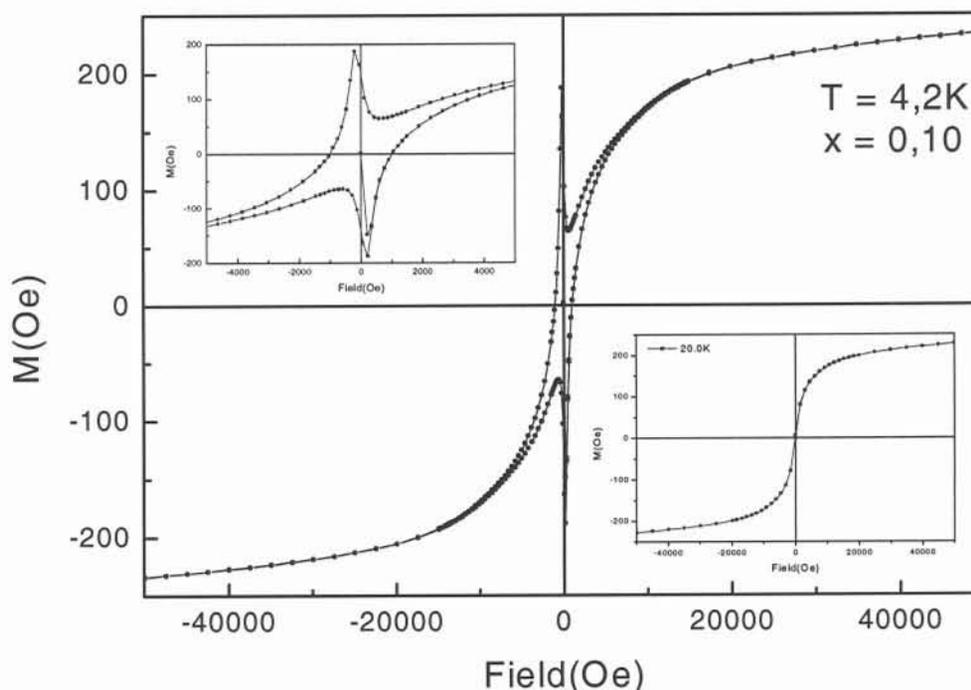


Figura 5-9: Curva de magnetização experimental para $x = 0,10$. A figura interna superior indica detalhes da histerese magnética para pequenos campos aplicados e a figura na parte inferior mostra a curva de magnetização para temperatura maior que T_c (20K).

A Fig. 5-9 é apresentada para comparação com a Fig. 5-8. A curva de histerese magnética para $x = 0,10$, novamente a $T = 4,2$ K, tende a saturar para um grande valor de magnetização. Na primeira figura interna é mostrado um aumento do “loop” em escala adequada ao redor do campo zero. Na segunda figura vemos a magnetização para temperaturas maiores que a T_c . É interessante notar que a magnetização tem duas origens, as supercorrentes e os momentos magnéticos das impurezas. Das medidas com alto campo aplicado foram extraídos os valores para o momento magnético do Mn apresentados na Tab. 5-3. Estes valores foram obtidos diretamente das medidas do momento magnético contra campo aplicado, expresso em e.m.u., e convertidos para μ_B por átomo de Mn através da relação $\frac{e.m.u.}{mol} = 5,585 \times 10^{-3} \frac{\mu_B}{f.u.}$.

Amostra	$\mu \pm \Delta\mu$ (μ_B/Mn)
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	0,0
$\text{Y}(\text{Ni}_{0,99}\text{Mn}_{0,01})_2\text{B}_2\text{C}$	0,40
$\text{Y}(\text{Ni}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_2\text{B}_2\text{C}$	$0,68 \pm 0,005$
$\text{Y}(\text{Ni}_{0,90}\text{Mn}_{0,10})_2\text{B}_2\text{C}$	$1,16 \pm 0,1$
$\text{Y}(\text{Ni}_{0,85}\text{Mn}_{0,15})_2\text{B}_2\text{C}$	$0,69 \pm 0,035$

Tabela 5-3: Valores do momento magnético μ (μ_B/Mn) medidos na temperatura $T = 4,2\text{K}$ e os respectivos erros.

Campos críticos magnéticos

Para extrair o campo crítico magnético inferior das curvas de magnetização isotérmicas, nós adotamos o método usado por Ghosh e colaboradores⁽⁸⁸⁾. A receita consiste em escolher um valor de campo $H_0 < H_{c1}$ para cada temperatura e ajustar a magnetização inicial até o valor de campo escolhido usando a expressão $M_{aju} = a + bH$. A seguir vemos a diferença entre a magnetização experimental (M_{exp}) e a magnetização ajustada (M_{aju}) para cada valor de campo aplicado e fazemos o gráfico ($M_{exp} - M_{aju}$) contra o campo aplicado H . O campo para o qual ($M_{exp} - M_{aju}$) desvia de zero é o campo crítico inferior H_{c1} . Importante frisar que o fator desmagnetizante foi previamente computado nas nossas curvas de magnetização contra campo aplicado. A Fig. 5-10 mostra um gráfico de $4\pi(M_{exp} - M_{aju})$ contra H para duas diferentes escolhas de H_0 .

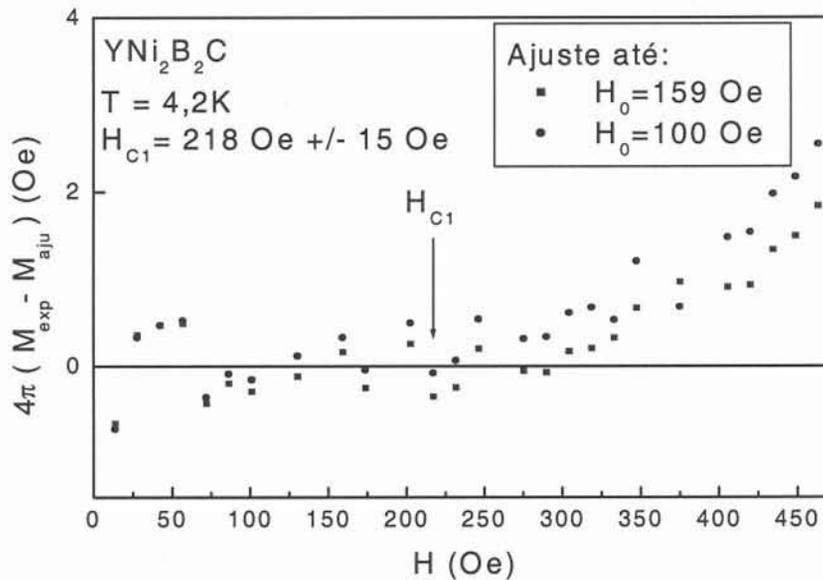


Figura 5-10: Gráfico de $4\pi(M_{exp} - M_{aju})$ contra H em temperatura 4,2 K para diferentes escolhas de H_0 (como indicado), até o qual os ajustes lineares foram feitos. O valor de H_{c1} corresponde ao campo a partir do qual todos os pontos caem sistematicamente acima do eixo-x.

As amostras estudadas foram $x = 0,0$; 0,01 e 0,05, tendo-se medido a magnetização isotérmica para uma série de temperaturas desde 4,2 K até a temperatura crítica supercondutora T_c de cada composto (extraída de nossas medidas resistivas). O campo magnético aplicado variou entre 0 e 1100 Oe. Os resultados para a amostra $x = 0,0$ está mostrado na Fig. 5-11 onde vemos a inclinação típica de 45° da curva de magnetização devida ao efeito de expulsão de fluxo magnético (efeito Meissner).

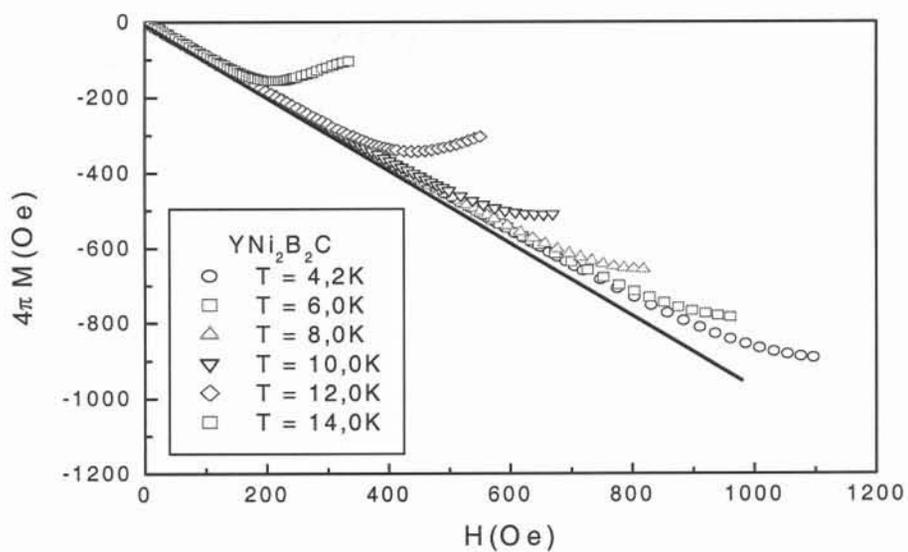


Figura 5-11: Gráfico da magnetização isotérmica da amostra de YNi_2B_2C para temperaturas crescentes de 4,2 K até 14K como mostra a legenda da figura. O campo aplicado variou de 0 até 1100 Oe.

Os valores do campo crítico inferior (H_{c1}), como função da temperatura, são apresentados na Fig. 5-12, para $x = 0,0; 0,01$ e $0,05$.

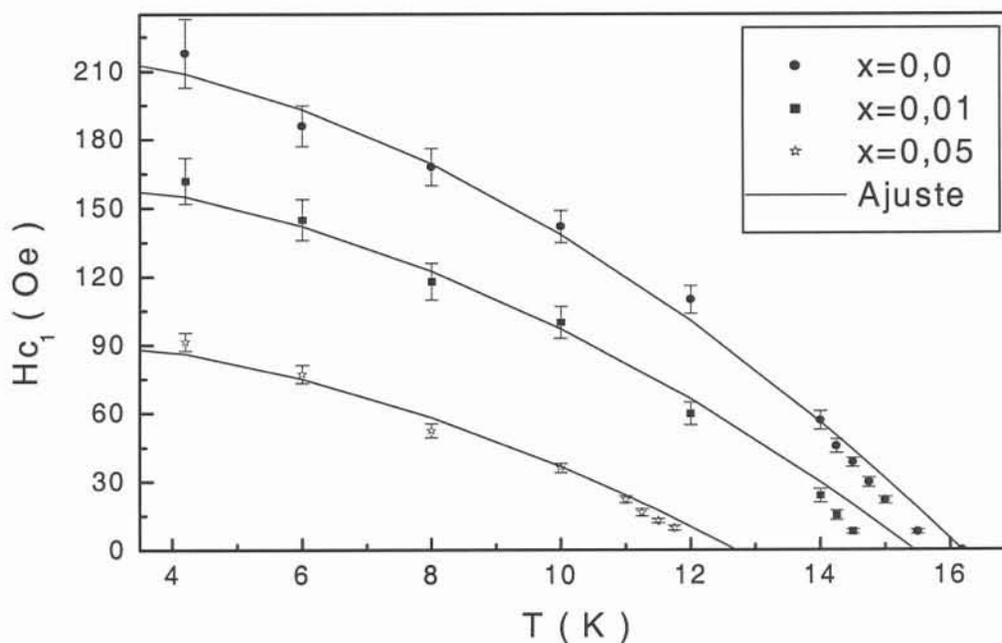


Figura 5-12: Diagrama do campo crítico inferior H_{c1} como função da temperatura para as amostras $x = 0,0; 0,01$ e $0,05$.

Nesta mesma figura vemos também o ajuste da expressão $H_{c1} = H_{c1}(0) [1 - (T/T_c)^2]$ aos pontos experimentais onde foram usados os valores de T_c tirados das

medidas de resistividade. Deste ajuste os valores de $H_{c1}(0)$ são extraídos (ver a Tab. 5-4). Próximo aos valores de T_c observa-se um desvio da curva ajustada, refletindo a existência de efeitos de proximidade, assunto já discutido no capítulo 2. Sugere-se da medida dos valores de H_{c1} , acima da temperatura que acontece o desvio, uma penetração preferencial do campo aplicado na região intergranular. Para valores de temperatura em que H_{c1} obedece a relação quadrática $H_{c1} = H_{c1}(0)[(1 - (T/T_c)^2)]$ ocorre a penetração do campo aplicado apenas na região interna do grão⁽⁸⁸⁾.

Amostra	$H_{c1}(0)$
YNi₂B₂C	224,4
Y(Ni_{0,99}Mn_{0,01})₂B₂C	167,3
Y(Ni_{0,95}Mn_{0,05})₂B₂C	96,7
Y(Ni_{0,90}Mn_{0,10})₂B₂C	-
Y(Ni_{0,85}Mn_{0,15})₂B₂C	-

Tabela 5-4: Valores dos campos críticos magnéticos inferiores $H_{c1}(0)$ extrapolados para a temperatura $T = 0K$.

Correntes críticas

As correntes críticas foram extraídas usando o modelo de Bean, já reportado no capítulo 3, que permite conectar as medidas de histereses magnéticas com as correntes num supercondutor. Para tal, usamos a relação $J_c = [5\Delta M(H)/2\pi R]$, onde R é o raio da amostra esférica e $\Delta M(H) = M^+ - M^-$, onde as magnetizações M^+ e M^- estão associadas aos campos crescentes e decrescentes, respectivamente. As correntes críticas obtidas usando as curvas de histereses descritas aqui foram tiradas levando em consideração as correções do campo aplicado H associadas aos efeitos desmagnetizantes, que para amostras esféricas podem ser devidamente estimados.

Na Fig. 5-13, as curvas das correntes totais como função do campo aplicado, são apresentadas para $x = 0,0; 0,01; 0,05$ e $0,1$. Para valores de concentração de Mn finitos, as correntes totais incluem também as contribuições amperianas (interpretadas como correntes geradoras de campo magnético numa espira) devidas a existência de momentos magnéticos no interior do supercondutor. A inversão das intensidades de correntes observadas para as amostras de $x = 0,0$ e $0,01$ podem estar associadas a competição entre efeitos de aprisionamento de vórtices, correntes amperianas e quebra de pares. Para as concentrações maiores o comportamento é o esperado, ou seja, a queda da corrente crítica com o aumento da concentração da impureza e a diminuição do comprimento de coerência do par supercondutor. Os valores de correntes totais obtidos neste trabalho estão em boa concordância com os valores encontrados por K. J. Song⁽⁸⁹⁾

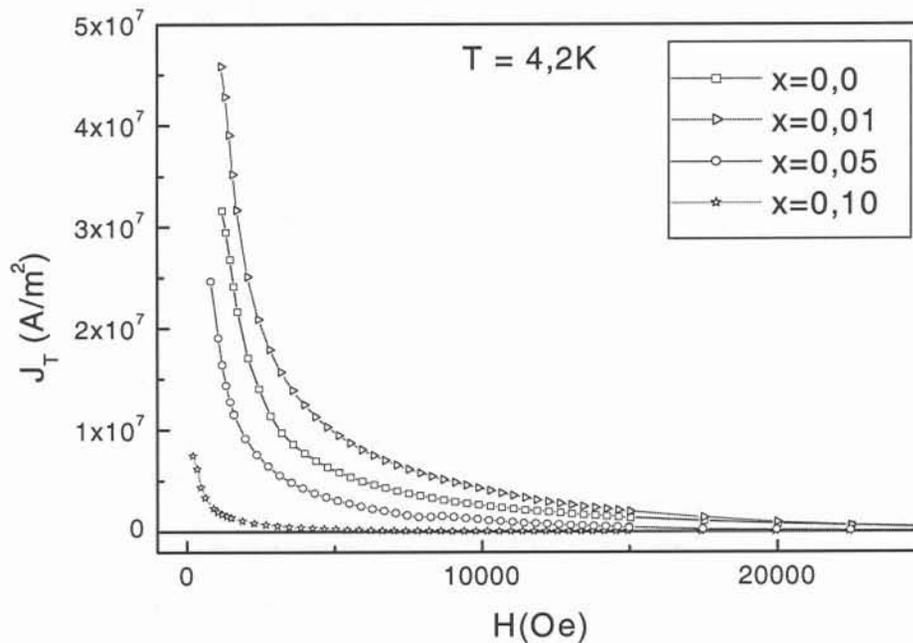


Figura 5-13: Gráfico das correntes totais (J_T), como função do campo magnético aplicado, para $x = 0,0$; $0,01$; $0,05$ e $0,10$.

Cálculo do momento magnético

A principal motivação deste estudo foi investigar a estrutura eletrônica e a possível formação do momento magnético sobre os átomos de impureza de Mn nos compostos pseudo quaternários $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$. A presença da impureza seletivamente colocada no sítio cristalino do Ni mostrou a dependência do momento magnético do Mn com a concentração.

Os momentos magnéticos das amostras de borocarbeto contendo Mn foram extraídos das medidas de magnetização isotérmicas ($T = 4,2$ K) para campo magnético aplicado de 5T, usando a técnica de SQUID (veja a Tab. 5-3). Os momentos magnéticos obtidos experimentalmente junto com as barras de erro são mostrados na Fig. 5-14. Nela também vemos a linha que representa o momento magnético calculado usando o modelo de duas sub-redes descrito no capítulo 3. O ponto experimental é sempre tomado como sendo o ponto médio das barras de erro. É possível notar que para a concentração $x = 0,01$, o critério acima não é aplicado visto que a perda de massa deste composto foi inferior a perda da amostra com $x = 0,0$.

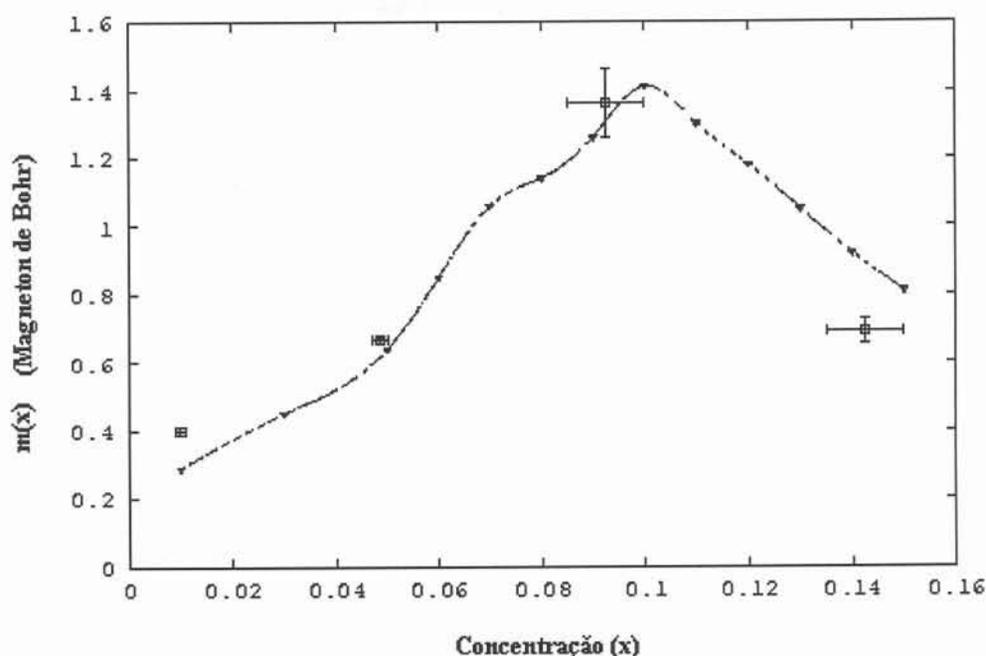


Figura 5-14: Valores experimentais do momento magnético do Mn, com as barras de erro, em magnetons de Bohr (círculos vazios) e o resultado do modelo de duas sub-redes (triângulos cheios). A linha pontilhada é somente uma guia para os olhos.

Na determinação do momento magnético por átomo de Mn, foi necessário fazer uma estimativa da perda de massa do elemento Mn no composto após a fusão à arco dos componentes químicos. Devido a alta pressão de vapor do Mn, a perda de massa da amostra aumenta com a concentração da impureza. Para estimar a barra de erro na concentração de Mn adotamos o seguinte: o limite superior das barras horizontais é dado pela concentração nominal e o limite mais baixo é dado pela concentração nominal menos a perda estimada de Mn no composto pseudo quaternário. Esta perda estimada foi considerada como sendo dada pela perda observada no composto com Mn menos a perda total de massa ocorrida no composto puro. Os limites superior e inferior das barras de erro associadas aos momentos magnéticos do Mn em toda a série medida (barras de erro verticais) foram associadas aos limites inferiores e superiores das barras de erro horizontais, respectivamente.

O modelo usado aqui para descrever os momentos magnéticos de metais de transição requer o cálculo da estrutura eletrônica dos elétrons de condução do metal puro. Este cálculo da densidade local de estados $Ni-3d$, aplicado neste trabalho, foi feito usando métodos de primeiros princípios^(*) e pode ser visto na Fig. 5-15. Desta figura vemos que as densidades 3d e 4d são homotéticas e isto justifica o uso do modelo de duas sub-redes.

(*) – Granada C. Trabalho a ser publicado.

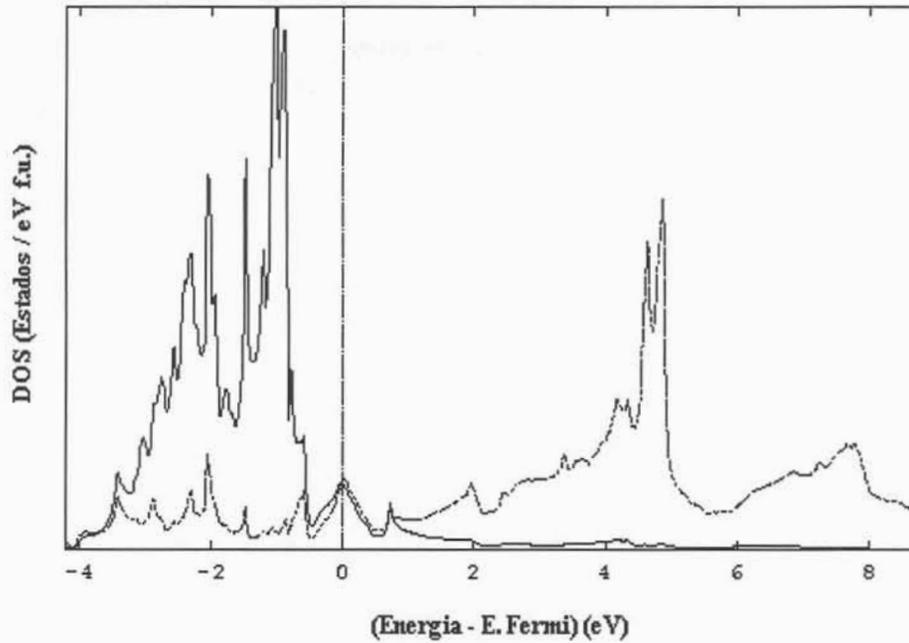


Figura 5-15: Densidade local de estados eletrônicos para elétrons 3d do átomo de Ni (linha sólida) e 4d do átomo de Y (linha pontilhada) do composto borocarbeto $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}^{(9)}$.

O procedimento “Coherent Potential Approximation” (CPA) é usado para descrever a desordem seletiva ocorrida com a presença do Mn e uma forte perturbação devido à diferença de carga $\Delta Z = 3$ entre Ni e Mn. A proposta do cálculo é ainda mostrar o papel do nível de energia da impureza ϵ_{Mn} , das correlações de Coulomb U_{Mn} e da hibridização entre as sub-redes para a formação do momento magnético dependente da concentração da impureza.

Os valores adotados para os parâmetros envolvidos nas equações (3.90), (3.91) e (3.92) do capítulo 3, foram:

a) Para as interações de Coulomb $U_{\text{Ni}} = 3,5$ eV e $U_{\text{Mn}} = 3,3$ eV. Os valores adotados estão consistentes com a descrição Hartree-Fock para correlações elétron-elétron.

b) O valor para α_{4d} é tomado como 2,9 e o centro da banda $\epsilon_Y = 4,2$ eV, com respeito a posição em energia de ϵ_{Ni} .

c) Para a energia da impureza adotamos valores positivos com respeito a ϵ_{Ni} , a saber $\epsilon^{\text{imp}} > 0$, pois consideramos apenas impurezas repulsivas (Co, Fe e Mn).

d) O valor da hibridização entre as sub-redes $\Gamma(x)$ 3d e 4d, devido ao grande volume atômico do Mn, quando comparado com o Ni, foi tomado como uma função da concentração da impureza.

Uma vez fixados os valores acima, o sistema de equações acopladas de (3.90) até (3.94) do capítulo 3, fornece valores auto-consistentes para $N_{i\sigma}$ como função de x e o momento magnético local dependente da concentração fica dado por $m_i(x) = N_{i\uparrow}(x) - N_{i\downarrow}(x)$.

Deste cálculo numérico auto-consistente entendemos porque as impurezas de Co e Fe não mostram, experimentalmente, nenhum momento magnético. Isto é devido ao fato de que o mínimo potencial repulsivo necessário para magnetizar a impureza é $\epsilon^{\text{imp}} > 1,0$ eV. A comparação com os dados experimentais do momento magnético do Mn sugere que o valor de $\epsilon^{\text{imp}} = 1,62$ eV é o melhor valor para reproduzir a tendência

de variação do momento magnético com a quantidade de impureza Mn, como vimos na Fig. 5-14.

Uma interpretação simples dos resultados obtidos neste cálculo pode ser a seguinte:

Aumentando a concentração de Mn, o momento magnético também aumenta provavelmente devido ao empilhamento de estados 3d ao redor do nível de Fermi, fato causado pelo potencial repulsivo da impureza. O cálculo do momento magnético nos indica que $\Gamma(x)$ decresce com o aumento da concentração x , chegando a um valor mínimo por volta de $x = 0,10$. O decréscimo de $\Gamma(x)$ aumenta mais o empilhamento de estados 3d desde que o efeito do "hopping" é decrescer a densidade de estados local. Assim, temos duas contribuições *competindo*: o empilhamento de estados 3d pelo espalhamento repulsivo da impureza e o parâmetro $\Gamma(x)$ que tende a decrescer a densidade local de estados. Assim, entendemos o decréscimo de $\Gamma(x)$ de 0,7 (para $x = 0,01$) até um valor mínimo de 0,6 (para $x = 0,10$). Aumentando mais a concentração de Mn o empilhamento de estados precisa ser *compensado* pelo crescimento do "hopping" para 0,65 em $x = 0,15$. Conclui-se assim que o máximo valor para o momento magnético mostrado na Fig. 5-14 esta associado a estes dois processos competitivos.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Conclusões

Como reportado no capítulo 2, os compostos pseudo-quaternários $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$ onde $M = Fe, Co$ e Cu não apresentam momento magnético no sítio das impurezas de M . Neste trabalho mostrou-se que os compostos $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ apresentam momento magnético localizado no sítio da impureza de Mn . A presença do momento magnético foi verificada experimentalmente pela medida, em regime de saturação, da magnetização contra campo magnético, para as concentrações de $x=0,0; 0,01; 0,05; 0,10$ e $0,15$, usando a técnica de SQUID. Este fato revelou o aspecto peculiar da coexistência e competição em energia da supercondutividade com os momentos magnéticos.

Verificamos que o modelo de duas sub-redes se mostrou eficaz para descrever qualitativamente o momento magnético destes materiais, em particular a sua dependência com a concentração da impureza bem como a ocorrência de um máximo ao redor da concentração $x = 0,10$ (veja a Fig. 5-14 do capítulo 5). O cálculo mostrou também que é necessário um potencial mínimo repulsivo maior que $1,0$ eV para que a impureza adquira momento magnético. Este valor provavelmente não é alcançado nos compostos com impurezas de Co, Fe ou Cu , razão pela qual não ocorre a formação de momento magnético nos mesmos. Como o Mn possui uma diferença de carga $\Delta Z = 3$ em relação ao Ni , este tem um potencial suficientemente forte para que ocorra a magnetização. A comparação do momento magnético do Mn calculado com os valores experimentais sugere que o valor de $1,62$ eV reproduz melhor a tendência de variação do momento magnético com a concentração do átomo de Mn .

Utilizou-se o Modelo de estado crítico de Bean para extrair as correntes totais existentes em nossas amostras supercondutoras usando as medidas de histereses magnéticas. As correntes totais incluem além das correntes críticas supercondutoras, as correntes amperianas devidas a existência de momentos magnéticos no interior do supercondutor.

Das curvas de magnetização isotérmica para uma série de temperaturas, extraímos o campo crítico inferior H_{c1} para cada concentração. Os valores do campo crítico $H_{c1}(T)$ foram obtidos, por extrapolação a $T=0K$, usando a expressão quadrática $H_{c1} = H_{c1}(0)[1 - (T/T_c)^2]$ do Modelo de dois fluídos de Gorter-Casimir, (ver Fig. 5-12 do capítulo 5). O valor máximo de $H_{c1}(0)=224,4$ Oe é alcançado para $x=0,0$ e está em boa concordância com a literatura. Para $x \neq 0$, $H_{c1}(0)$ diminui com o aumento da concentração. O comportamento da curva de H_{c1} contra temperatura, na região próxima a T_c , reflete a existência de efeitos de proximidade que indicam dois regimes de penetração de campo dentro da amostra.

A partir das medidas de resistividade a baixas temperaturas, $T < T_c$, foram determinadas as temperaturas críticas supercondutoras T_c para as diversas concentrações de Mn . A taxa de variação ($dT_c/dx = -78,40$ K) obtida para as nossas amostras é levemente

superior as observadas para os compostos com M=Fe e Co que não apresentam momento magnético no sítio da impureza. Recentemente, foram publicados estudos teóricos relativos a influência de impurezas não magnéticas sobre a variação da T_c para supercondutores com parâmetro de ordem de simetria não s . Para estes casos, ao contrário dos casos com parâmetro de ordem de simetria s , impurezas não magnéticas introduzem um forte decréscimo da T_c com a concentração. Considerando que deve haver quebra de pares devido a presença dos momentos magnéticos no sítio do Mn, pode-se concluir que o efeito de simetria não s para o parâmetro de ordem superconductor é, no presente caso, menor que o verificado nos compostos com impurezas de Fe e Co.

Verificou-se que o espalhamento eletrônico no regime de altas temperaturas, $T > T_c$, pode ser bem descrito usando o Modelo baseado na fórmula de Ziman. Este Modelo permitiu extrair informações a respeito da função espectral elétron-fonon $\alpha^2 F(\omega)$. Em especial, vimos que para descrever a influência do Mn nas medidas resistivas foi preciso deslocar o centro das funções Moriya para energias mais baixas, diminuindo a contribuição dos fonons de altas energias para o espalhamento. Enfatizamos que não esteve entre os objetivos deste trabalho a utilização da função espectral elétron-fonon $\alpha^2 F(\omega)$ para a determinação das propriedades supercondutoras a partir das equações de Eliashberg.

Finalmente, é preciso enfatizar que os mesmos elétrons que supercondzem são aqui também responsáveis pela formação de momento magnético, em contraste ao problema clássico de Abrikosov-Gorkov.

Perspectivas

Dentro das perspectivas abertas por esta tese encontra-se o estudo detalhado do sistema $(\text{Ho}_{1-z}\text{Y}_z)(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ para diversos intervalos de x e z . Note-se a *coexistência* de momentos magnéticos de terra-rara assim como os momentos 3d do Mn e *eventualmente* momentos fracos no Ni induzidos por campos magnéticos transferidos no caso de fortes concentrações de Ho. Diversas amostras destes materiais já estão disponíveis em nosso laboratório, portanto além das medidas a serem feitas, temos grande motivação para em colaboração com os teóricos de Santa Maria, procurar calcular a susceptibilidade 3d e daí retirar o acoplamento magnético entre os átomos de Ho. Note-se que temos neste caso dois tipos de CPA: uma envolvendo apenas os estados 3d e a outra envolvendo os momentos magnéticos acoplados das terras-raras como desenvolvido recentemente por P. Bruno e colaboradores⁽⁹⁰⁾ $\sum J_{ij} S_i S_j$ onde os acoplamento indiretos J_{ij} são flutuantes. Trata-se de um tema de conteúdo teórico-experimental de grande interesse acompanhado das dificuldades de dois subsistemas acoplados.

Um outro tema, este bastante pretensioso do ponto de vista preparação de amostras, pois envolve compostos contendo Lu, é o sistema $(\text{Lu}_{1-z}\text{Y}_z)(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}_2\text{C}$. Algum trabalho teórico já está sendo efetuado sobre o sistema $(\text{Lu}_{1-z}\text{Y}_z)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ onde o pareamento inter-sub-redes (pares 4d-3d) e o termo principal (pares 3d-3d) devem poder explicar a variação de T_c mostrada na Fig. 2-20 do capítulo 2 desta Tese. A questão experimental e teórica levantada pela supercondutividade neste sistema com pares intra-e-inter bandas é um excelente tema para trabalhos futuros, sobretudo quando os cálculos LMTO para estes sistemas estiverem disponíveis. Neste caso uma CPA de primeiros princípios poderá dar

informações sobre a estrutura eletrônica das impurezas de Mn em presença do acoplamento $\Gamma(x)$ introduzido no capítulo 3. Para o sistema $(Lu_{1-z}Y_z)(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ será importante levar em conta os detalhes da hibridização dos estados 5d e 4d em $(Lu_{1-z}Y_z)$ com os estados 3d de $(Ni_{1-x}Mn_x)$. Somente este tema já fornece trabalho para pelo menos uma tese de mestrado de algum colaborador do grupo e eventualmente alguma colaboração com o grupo alemão que desenvolveu o estudo do sistema $(Lu_{1-z}Y_z)Ni_2B_2C$. Novamente a origem da formação de momentos magnéticos do Mn ganha um interesse particular pois a variação de $\Gamma(x)$ fica controlada pelas concentrações de Lu e Y cujas funções de onda 5d e 4d possuem extensões espaciais distintas.

Apêndice A

Sistemas de Unidades e Fator de Forma Magnético

A.1) Definições básicas das grandezas magnéticas

O momento magnético $\vec{\mu}$ associado a uma espira de corrente é definido como sendo $\vec{\mu} = i \cdot \vec{S}$, onde i é a intensidade de corrente e \vec{S} um vetor orientado ortogonalmente à superfície da espira e tem módulo igual a área desta ($|\vec{S}| = S$ é a área da espira). Veja a ilustração na Fig. A1.

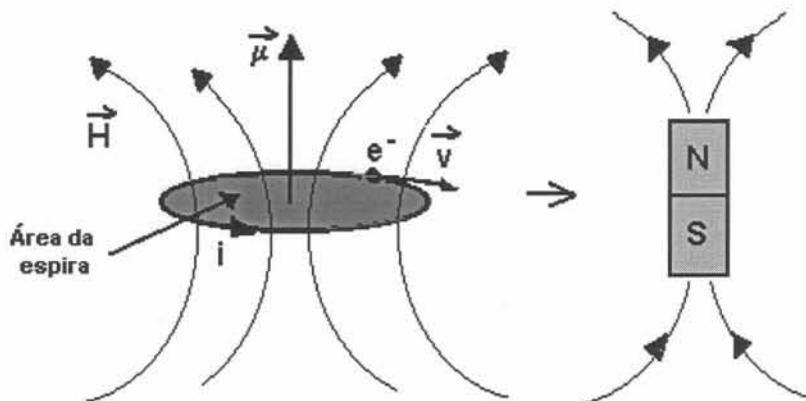


Figura A. 1: O campo magnético produzido na espira de corrente equivale ao campo produzido por um dipolo magnético (ímã) localizado no centro da espira e orientado perpendicularmente ao plano da espira.

A magnetização \vec{M} é o momento magnético por unidade de volume, ou seja, a soma de todos os momentos individuais de cada átomo. No S.I., a indução magnética \vec{B} se relaciona com a magnetização \vec{M} e o campo magnético \vec{H} , através da expressão:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{A.1})$$

onde $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ (H/m), expressa em henry por metro, é a permeabilidade magnética no vácuo. Esta fórmula é válida em qualquer ponto do espaço, dentro e fora de um material (no último caso, $\vec{M} = 0$). O campo magnético \vec{H} (em A/m) é a soma dos campos originados das correntes elétricas e do campo dipolar produzido pelos momentos magnéticos.

A.2) Sistemas de Unidades Magnéticas

Até hoje, grande parte das obras de Física continuam sendo escritas usando o sistema Gaussiano de unidades (*c.g.s.*). Porém, na literatura encontramos valores de grandezas magnéticas expressas em sistemas de unidades diversos. Em eletromagnetismo, muitas equações possuem formas ligeiramente diferentes, dependendo do sistema de unidades usado. Neste trabalho, utilizamos basicamente dois sistemas de unidades para expressar nossas grandezas magnéticas e todas as relações entre elas, o S.I. e o sistema Gaussiano. Como vimos, a indução magnética \vec{B} se relaciona com a magnetização \vec{M} e o campo magnético \vec{H} , através da equação A.1, escrita no S.I. Nela, o campo magnético \vec{H} e a magnetização \vec{M} são expressos em *ampère por metro* (A/m) e a indução \vec{B} é expressa em *weber por metro quadrado* (Wb/m^2), também denominado *tesla* (T). As equações, no eletromagnetismo, podem ser colocadas sob a forma gaussiana, substituindo-se os símbolos relacionados abaixo, sob o título S.I., veja a Tab. A.1, por aqueles relacionados sob o título "Gaussiano". Por exemplo, a primeira equação deste apêndice pode sofrer a transformação de sistema de unidade:

$$\frac{\vec{B}}{c} = \left(\frac{4\pi}{c^2} \right) \left(\frac{c\vec{H}}{4\pi} + c\vec{M} \right) \quad (A.2)$$

onde c é a velocidade da luz, ficando:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (A.3)$$

Grandeza	S.I.	Gaussiano
Constante de permissividade	ϵ_0	$1/4\pi$
Constante de permeabilidade	μ_0	$4\pi/c^2$
Deslocamento elétrico	D	$D/4\pi$
Indução magnética	B	B/c
Fluxo magnético	Φ_B	Φ_B/c
Intensidade do campo magnético	H	$cH/4\pi$
Magnetização	M	cM
Momento do dipolo magnético	μ	$c\mu$

Tabela A. 1: Grandezas eletromagnéticas expressas de forma apropriada no S.I. e no sistema Gaussiano.

No sistema Gaussiano, a indução magnética \vec{B} pode aparecer expressa em gauss (G), o campo magnético \vec{H} em oersted (Oe) e a magnetização \vec{M} em emu por centímetro cúbico (emu/cm^3), mas $4\pi\vec{M}$ fica dado em gauss, como vemos na Tab. A.2.

A Tab. A.2 abaixo pode ser útil para conversões entre o sistema c.g.s. e o S.I.

Grandeza magnética	S.I.	Gaussiano	Conversão
\vec{B}	Wb/m^2 ou T $1\text{Wb}/\text{m}^2 = 1 T$	G	$1G = 10^{-4}T$
\vec{H}	A/m	Oe	$1Oe = 10^3/4\pi(A/m)$
\vec{M}	A/m	emu/cm^3	$1 \text{emu}/\text{cm}^3 = 10^3 (A/m)$
$\mu_0 \vec{M}$, $4\pi \vec{M}$	Wb/m^2 ou T	G	$1G = 10^{-4} T$

Tabela A. 2: Fatores de conversão para os sistemas de unidades S.I. e Gaussiano.

A.3) Resposta diamagnética do estado supercondutor

Se aplicamos um campo magnético a um supercondutor no estado normal, ($T > T_c$), e em seguida o resfriamos passando pela transição supercondutora, veremos *uma expulsão abrupta do fluxo magnético* do interior do material quando $T = T_c$ (efeito Meissner). Se estamos abaixo da T_c , podemos considerar o mecanismo de aparecimento da corrente supercondutora \vec{j}_s e da resposta diamagnética \vec{M} , que resultam da aplicação de um campo magnético externo $\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0}$. Supondo que tal campo seja fraco ($H < H_C$ para supercondutor do tipo I e $H < H_{C1}$ para supercondutor do tipo II), podemos distinguir os seguintes estágios:

a) Durante a aplicação do campo \vec{H} : o equipamento que fornece este campo (eletroímã) leva um certo tempo Δt para estabelecer o valor final, constante, para o campo.

Há, pois, uma variação $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$ que provoca, enquanto existir, o aparecimento de um

campo elétrico induzido \vec{E} , tal que $\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$.

b) O campo elétrico transitório induzido \vec{E} provoca o surgimento de uma corrente supercondutora \vec{j}_s na sua direção. Esta corrente supercondutora é perene (não cessa mesmo depois que $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ e conseqüentemente \vec{E} se anularem).

c) A corrente \vec{j}_s é a responsável pelo surgimento do campo magnético reativo \vec{H}' , expresso pela equação $\nabla \times \vec{H}' = \vec{j}_s$. É este campo reativo que gera a resposta magnética do material supercondutor.

d) Esquemáticamente pode-se descrever estas etapas que ocorrem durante o intervalo de tempo Δt em que o campo externo aplicado \vec{H} atinge seu valor final, veja a Fig. A.2a, e a resposta perene do supercondutor, veja na Fig. A.2b.

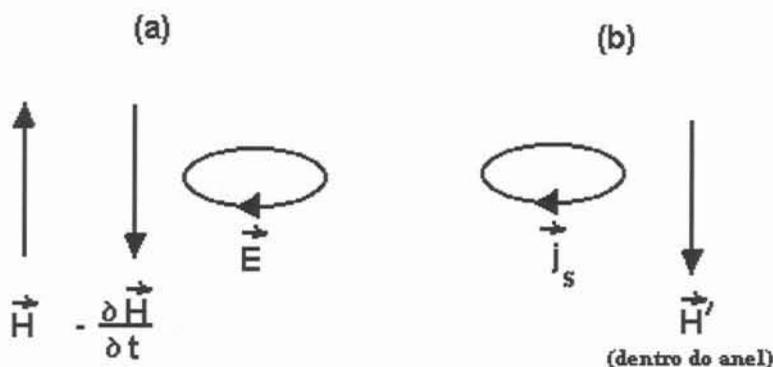


Figura A.2: Esquema mostrando a aplicação de campo magnético sobre uma amostra supercondutora e a resposta do material. Em (a) a situação onde o campo magnético aplicado não atingiu o seu valor final e em (b) a resposta perene do supercondutor após o campo magnético externo ter alcançado seu valor constante.

e) A resposta magnética \vec{H}' do material supercondutor é contrário à ação do campo aplicado \vec{H} . Define-se a magnetização \vec{M} do material supercondutor, no sistema internacional de unidades S.I., como: $\vec{H}' = 4\pi \vec{M}$. No interior do supercondutor existem, pois, os campos \vec{H} (aplicado) e $\vec{H}' = 4\pi \vec{M}$ (reativo), tais que o vetor indução magnética \vec{B} se anule $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} = 0$ ou seja, $-\vec{H} = 4\pi \vec{M}$ (ver Fig. A.3).

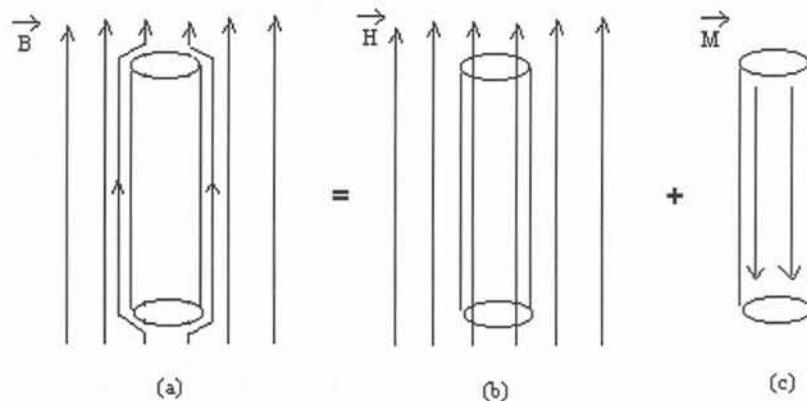


Figura A. 3: Linhas de indução de \vec{B} , \vec{H} e \vec{M} de uma amostra cilíndrica, longa e orientada na direção do campo aplicado.

O efeito Meissner mostra que um supercondutor não é idêntico a um condutor perfeito que obedece às leis do eletromagnetismo de Maxwell. Um condutor perfeito só consegue reagir a uma *variação* de fluxo magnético no seu interior. Um supercondutor, por sua vez, reage a variação de fluxo magnético ou simplesmente à presença de um campo magnético estático, expulsando-o de dentro do material se $T \leq T_c$.

A.4) Fator de Forma Desmagnetizante

O estado supercondutor é destruído para valores de campo magnético aplicado iguais ou maiores do que um dado valor (dependente da temperatura), denominado campo crítico $H_c(T)$. Verifica-se, experimentalmente, que os valores do campo crítico dependem fortemente da forma da amostra, aumentando à medida que a razão altura/diâmetro aumenta, até atingir seu valor máximo, a partir da qual independe desta razão. No caso de amostras cujo formato apresenta dimensões transversais ao campo aplicado \vec{H} comparáveis à dimensão longitudinal, o estado supercondutor é destruído para valores do campo aplicado menores do que o valor máximo acima referido. Sabendo-se, no entanto, que é este campo crítico máximo que destrói o estado supercondutor (ceifando pares de Cooper), fica claro que o material “colaborou” com um campo \vec{H}_d (denominado campo “desmagnetizante”), fazendo com que o campo magnético interno (\vec{H}_i) se torne maior do que o campo externo aplicado (\vec{H}) ou seja, $\vec{H}_i = \vec{H} + \vec{H}_d$ (ver Fig. A.4).

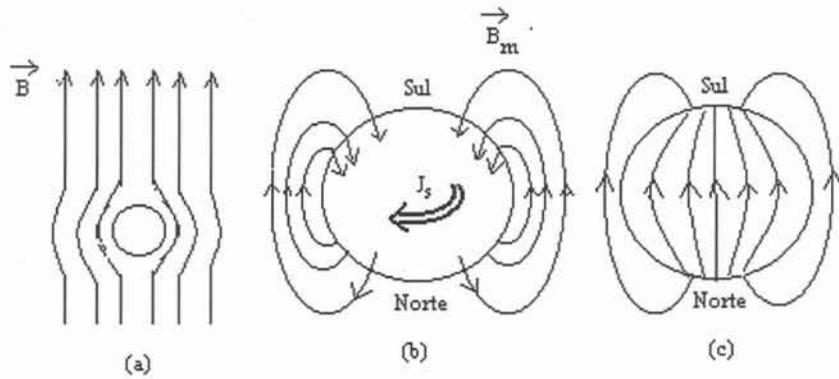


Figura A. 4: (a) linhas de indução de \vec{B} na presença de um supercondutor no estado Meissner; em (b), linhas de indução de um campo magnetostático \vec{B}_m gerado pela densidade de corrente superficial; e em (c), linhas de indução da densidade de campo dipolar geradas pelas cargas magnéticas fictícias. O campo \vec{H} é a quantidade experimentalmente controlável enquanto que \vec{M} é a quantidade fisicamente mensurável.

É interessante lembrar que o termo “desmagnetizante” é usado de maneira apropriada no caso de respostas magnéticas de materiais na fase normal \vec{H}_d é anti-paralelo a \vec{H} . Aqui ele é usado por similaridade, mas na verdade o campo \vec{H}_d é magnetizante, já que é paralelo ao campo \vec{H} aplicado.

Os campos desmagnetizantes \vec{H}_d dependem das respostas magnéticas das amostras dos materiais, ou seja, da magnetização \vec{M} resultante da aplicação do campo externo \vec{H} . Dependem, também, como assinalado anteriormente, da forma geométrica das amostras. Lembrando que \vec{H}_d tem sempre sentido contrário ao da magnetização,

$$\vec{H}_d = -\lambda \vec{M} \quad (\text{A.4})$$

onde λ é o fator desmagnetizante, que depende da forma geométrica da amostra.

Para o caso de uma placa fina orientada paralelamente ao campo aplicado, $\lambda=0$ e se a placa é colocada perpendicularmente ao campo aplicado, $\lambda=1$ sendo que todas as linhas de indução do campo magnetostático passam por dentro da amostra. Para uma esfera $\lambda=1/3$, sendo que em geral λ está variando entre 0 e 1.

No estado Meissner $\vec{M} = -\vec{H}_i$ e, portanto, o campo no interior da amostra fica:

$$\vec{H}_i = \vec{H} + \vec{H}_d = \vec{H} - \lambda \vec{M} = \vec{H} + \lambda \vec{H}_i \quad (\text{A.5})$$

e assim:

$$\vec{H}_i = \frac{1}{1-\lambda} \vec{H} \quad (\text{A.6})$$

O campo \vec{H}_d só pode ser calculado de forma exata para geometrias especiais, em que as integrais de superfície da lei de Gauss do magnetismo possam ser resolvidas. Apenas as amostras com forma de elipsóide, em que um dos eixos principais é paralelo ao campo aplicado, podem ser calculadas. Além disto, $\vec{H}_d \propto \vec{M}$ e a constante de proporcionalidade depende da geometria da amostra.

A seguir vamos calcular o fator desmagnetizante para uma esfera ferromagnética colocada numa região de campo magnético.

Um campo magnético \vec{H} pode ser produzido ou por correntes elétricas ou por polos magnéticos. No primeiro caso, as linhas de campo são contínuas e formam círculos fechados ao redor do condutor e no segundo caso, as linhas de \vec{H} começam no pólo norte e acabam no pólo sul magnético. Suponhamos uma barra magnetizada (magneto) por um campo magnético externo aplicado da esquerda para a direita, que é removido após magnetizar a barra. Assim, o pólo norte fica no lado direito e o sul no lado esquerdo da barra, como vemos na Fig. A.5:

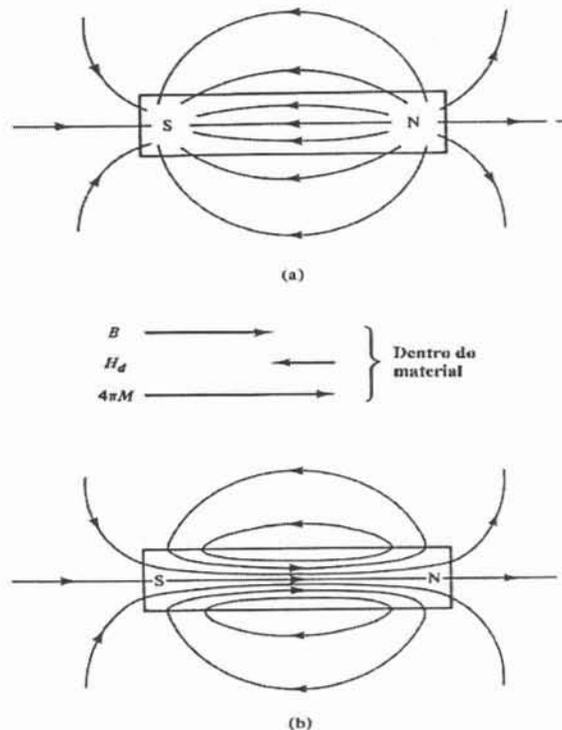


Figura A. 5: Campos de uma barra magnetizada sem campo externo aplicado. Em (a), o campo (\vec{H}) e em (b), o campo (\vec{B}). Os vetores no centro da figura indicam os valores de campo no centro do material. Note também que em (b) as linhas da indução B são direcionadas do pólo sul para o norte no interior do material.

Vemos que as linhas de \vec{H} são radiais saindo do pólo norte e indo para o pólo sul, constituindo um campo interno do material que atua de norte para sul tendendo a desmagnetizar o material. Este caráter auto-desmagnetizante da barra deve ser levado em conta quando medimos uma amostra magnética.

O campo desmagnetizante \vec{H}_d atua na direção oposta á magnetização. Na Fig. A.5a, \vec{H}_d é o único campo que atua (já que o campo externo foi anulado), tornando a equação A.3 igual a:

$$\vec{B} = -\vec{H}_d + 4\pi\vec{M} \quad (\text{A.7})$$

A indução \vec{B} dentro do material é menor que $4\pi\vec{M}$, porém na mesma direção, porque \vec{H}_d não vai nunca exceder $4\pi\vec{M}$ em magnitude. Esses vetores estão indicados na Fig. A.5b, onde as linhas do campo \vec{B} do material estão mostradas. Fora do material, $\vec{B} = \vec{H}$ e temos um comportamento idêntico das linhas de campo em ambos os casos. Note também na Fig. A.5b que a magnetização da barra não é uniforme, divergindo em direção às extremidades e indicando que a densidade de fluxo de linhas é menor que no centro da barra. Este resultado aponta para um campo \vec{H}_d mais intenso próximo aos pólos da barra.

O exemplo de um elipsóide pode ser tratado, e nós vamos exemplificar aqui um caso especial do elipsóide onde as duas dimensões são iguais, ou seja, o caso de um corpo esférico. Quando um esferóide feito de um material magnético for colocado numa região de campo externo magnético não nulo, aparecerão pólos norte e sul na sua superfície, como vemos na Fig. A.6a. Estes polos produzirão um campo \vec{H}_d . Tomemos σ_s como sendo a densidade de pólos sobre a superfície da esfera de raio a . Para acharmos σ_s , notamos que a quantidade de pólos por unidade de área sobre a seção reta equatorial, veja Fig. A.6b, é \vec{M} , a magnetização uniforme em toda a esfera. O número de pólos sobre uma casca de raio r e largura dr é $2\pi r M dr$. A área da casca é $(2\pi a \sin\theta)(a d\theta)$ e a densidade de pólos superficial é:

$$\sigma_s = \frac{2\pi r M dr}{2\pi a^2 \sin(\theta) d\theta} \quad (\text{A.8})$$

Como $r = a \sin(\theta)$, e $dr = a \cos(\theta) d\theta$,

$$\sigma_s = M \cos(\theta) \quad (\text{A.9})$$

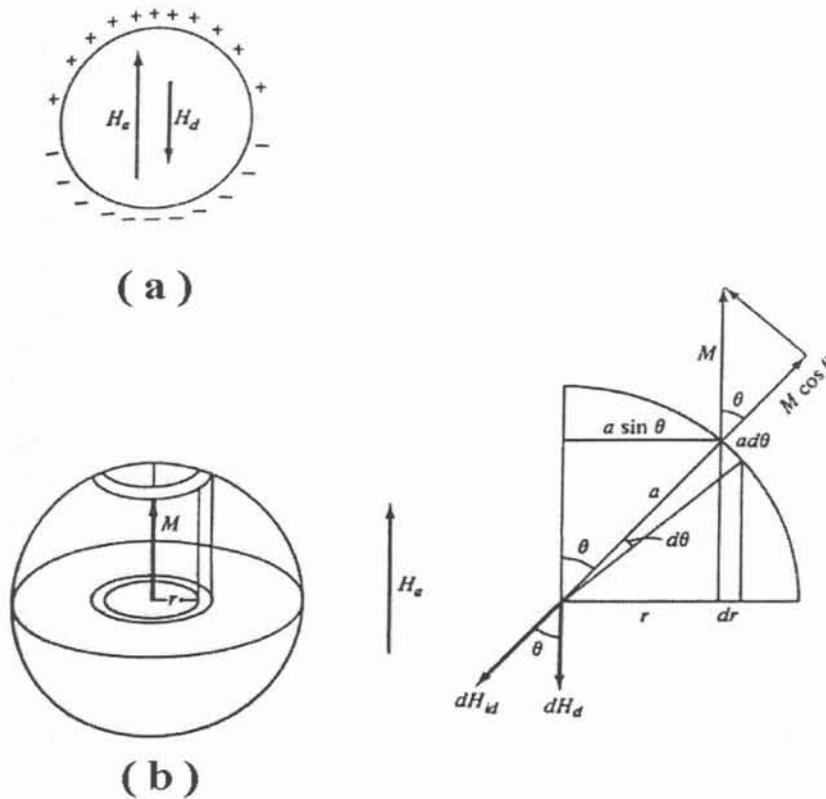


Figura A.6: (a) polos gerados sobre a superfície de uma esfera magnetizada. Os pólos norte e sul estão aqui representados pelos sinais mais (+) e menos (-). Em (b), mostramos o campo desmagnetizante no centro da esfera.

Este resultado mostra que a densidade de pólos não é uniforme, decrescendo do valor nos pólos e indo a zero no equador. O campo desmagnetizante inclinado dH_{id} , no centro da esfera, devido aos pólos, numa casca, no topo e na base da esfera, é dado pela força sobre uma unidade de pólo colocada no centro da esfera:

$$(A.10)$$

Finalmente, o campo desmagnetizante antiparalelo a θ é:

$$(A.11)$$

que substituindo, obtemos:

$$H_d = \int dH_d = 4\pi M \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta = \frac{4\pi M}{3} \quad (\text{A.12})$$

sendo o fator desmagnetizante da esfera igual a:

$$\lambda = \frac{4\pi}{3} \quad (\text{A.13})$$

Este mesmo resultado pode ser utilizado para um material supercondutor com esta geometria. Neste caso, como já foi comentado anteriormente, o fator seria "magnetizante" já que o campo resultante é paralelo ao campo externo aplicado.

Apêndice B

Análise da Estrutura Cristalina por Difração de Raio-X

B.1) Introdução

A análise da estrutura cristalina e da ordem química dos compostos, utilizando técnicas de difração de raio-X, pode servir como indicador da qualidade das amostras que fabricamos. Podemos obter, por exemplo, o espaçamento entre planos cristalinos, determinação das ocupações de sítios atômicos, misturas de fases estruturais, que são informações relevantes no estudo de qualquer material.

A difração de raio-X era, originalmente, a única técnica empregada para estudos de estrutura cristalina e as radiações mais usadas vinham da emissão de algumas raias do espectro do cobre, ferro, cromo, zinco, conforme o parâmetro de rede, as simetrias e a composição química da rede cristalina que se queria estudar.

Atualmente, a difração de nêutrons e de elétrons também são técnicas empregadas na caracterização principalmente de materiais magnéticos.

Independentemente da técnica de difração usada, raio-X, nêutrons, elétrons, a interferência que ocorre no feixe difratado é construtiva para ângulos θ que satisfazem a equação de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta) = \lambda \quad (\text{B.1})$$

sendo λ o comprimento de onda da radiação usada na difração e d_{hkl} a distância que separa os planos com índices de Miller (hkl). Para um sistema tetragonal com as seguintes relações entre os parâmetros de rede e os ângulos da cela unitária:

$$(a = b \neq c \text{ e } \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ) \quad (\text{B.2})$$

podemos expressar o espaçamento interplanar como:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{B.3})$$

e então, teremos reforço das linhas difratadas em ângulos θ que satisfazem a relação:

$$\text{sen}(\theta) = \frac{\lambda \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}{2} \quad (\text{B. 4})$$

B.2) Comentários sobre o Método Rietveld e o Programa computacional Fullprof de refinamento de estrutura cristalina.

O método Rietveld foi criado por Hugo M. Rietveld em 1967⁽⁹¹⁾, e é muito usado atualmente, destinando-se à caracterização estrutural de amostras cristalinas. No início, o método foi usado para interpretar difratogramas gerados a partir de experimentos de difração de nêutrons, mas em 1977⁽⁹²⁾, foi adaptado para o refinamento de difratogramas de raios-X.

Fundamentalmente, o método consiste em ajustar uma expressão matemática teórica, baseada nos fatores físicos importantes no processo de difração, aos pontos experimentais do difratograma gerado pelo experimento, e minimizar a diferença entre os padrões teórico e experimental, pelo método de mínimos quadrados. Os parâmetros envolvidos na expressão matemática teórica vão sendo refinados iterativamente até obter-se o melhor ajuste possível. O método é baseado em equações que calculam as formas e as intensidades dos picos, tornando possível o conhecimento dos parâmetros de rede, posições atômicas, números de ocupação, fatores de vibração térmica, identificação das quantidades relativas de fases espúrias presentes nas amostras, bem como suas caracterizações estruturais cristalinas.

Abaixo estão listados os parâmetros envolvidos no método Rietveld.

1) Forma da linha

É a distribuição dos pontos experimentais ao redor da posição de Bragg. A função que mais se ajusta para a descrição do pico formado pelos pontos observados num espectro de difração de raios-X é a função pseudo-Voigt (Ψ) que consiste de uma combinação linear de funções gaussianas e lorentzianas.

2) Intensidade da linha

A intensidade calculada na posição $2\theta_j$ constitui-se da soma de uma contribuição de fundo ("background") mais a contribuição da própria reflexão de Bragg, caso ela ocorra. É dada por:

$$y_j^{(cal)} = s \sum_k [L_k |F_k|^2 \Psi(2\theta_j - 2\theta_k) A_k T_k P_k] + y_j^{(fundo)} \quad (\text{B.5})$$

onde a soma k é feita sobre os índices de Miller (hkl), e s é o fator de escala, L_k contém os fatores de Lorentz-polarização e multiplicidade, F_k é o fator de estrutura, $2\theta_k$ é a posição central do k -ésimo pico de Bragg, A_k é o fator de assimetria, T_k o fator de transmissão, P_k

descreve a orientação preferencial da amostra, Ψ é a função que serve para descrever o perfil da reflexão (função pseudo-Voigt) e $y_j^{(fundo)}$ é a contribuição de fundo no j -ésimo ponto, normalmente descrita por um simples polinômio ajustável aos pontos experimentais.

Por brevidade, não apresentaremos e não comentaremos aqui, as expressões dos fatores físicos L_k , A_k , T_k e P_k envolvidos na expressão acima, o que necessitaria certamente de um capítulo dentro deste trabalho. A intenção é de mostrar ao leitor uma visão geral do método Rietveld e a sua potencialidade.

3) Fator de estrutura

O fator de estrutura tem a seguinte expressão:

$$F_K = \sum_j N_j F_j \cdot e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) - 2M_j]} \quad (\text{B.6})$$

referindo j aos átomos da cela unitária e x_j , y_j e z_j às posições atômicas. O M_j é o fator de temperatura, F_j é o fator de espalhamento atômico e N_j é o número de ocupação do sítio do átomo j , possuindo a forma $\frac{Occ}{m.M}$, onde Occ é a fração de ocupação da espécie atômica no sítio j , M é a multiplicidade geral do grupo espacial do composto e m é a multiplicidade do sítio j .

4) Fator de temperatura

Se considerarmos, o caso mais geral, de materiais com qualquer tipo de simetria cristalina, e possuindo mais de um tipo de átomo por cela unitária, a expressão que corrige o efeito térmico de diminuição da intensidade da reflexão com o crescimento do ângulo 2θ , é dada por:

$$e^{-2 \left[\frac{1}{4} \left(\beta_{11} h^2 a^{*2} + \beta_{22} k^2 b^{*2} + \beta_{33} l^2 c^{*2} + 2\beta_{12} hka^* b^* + 2\beta_{13} hla^* c^* + 2\beta_{23} klb^* c^* \right) \right]} \quad (\text{B.7})$$

onde h , k , e l são os índices de Miller, a^* , b^* e c^* são os parâmetros de rede no espaço recíproco e os coeficientes β são os fatores de temperatura anisotrópicos. Este fator de correção térmica é muito importante visto que, a intensidade do feixe difratado vai se anulando com o aumento do ângulo de leitura 2θ e prejudicando a perfeita interpretação das intensidades das linhas do espectro.

A função a ser minimizada no método Rietveld é:

$$M_P = \sum_j w_j \left[y_j^{(exp)} - y_j^{(cal)} \right] \quad (\text{B.8})$$

onde j corresponde a cada ponto medido e calculado, sendo $y_i^{(exp)}$ a intensidade experimental e $y_i^{(cal)}$ a intensidade calculada na posição angular de $2\theta_j$. O parâmetro w_j é um

peso estatístico dado por $w_j = 1/\sigma_j^{2(\text{exp})}$, sendo σ^2 a variância, que neste caso vale $\sigma_j^{2(\text{exp})} = y_j^{(\text{exp})}$.

Dentre os muitos programas computacionais que usam como base o método Rietveld de refinamento de estrutura cristalina, um bom exemplo é o Fullprof. Este programa, escrito agora em Fortran 90, possui versões para as diversas plataformas e pode ser obtido, sem custo financeiro, acessando na internet o endereço: **ftp://charybde.saclay cea.fr**. Este foi o programa utilizado neste trabalho para refinar os difratogramas das amostras estudadas.

O Fullprof pode refinar espectros de difração de nêutrons ou de raios-X, e baseia-se na composição de dois arquivos de entrada de dados: um arquivo com os pontos experimentais de intensidade e ângulo 2θ , num formato "XY" tipo ASCII e um arquivo principal de entrada de dados contendo valores dos parâmetros físicos do método Rietveld, perfis dos picos, opções e variáveis de controle do refinamento. Após rodar o programa, ele gerará alguns arquivos contendo os parâmetros refinados, os valores de verificação da qualidade do ajuste, o histórico do refinamento e um arquivo de dados contendo os pontos experimentais, os pontos calculados pelo método Rietveld e o resíduo do ajuste. Este último arquivo pode ser lido por um programa chamado WinPlotr (componente do pacote de programas) que pode ser executado em ambiente Windows e trabalha de tal forma acoplado com o Fullprof que se pode acessar e editar o arquivo principal de entrada de dados através dele.

Os fatores de qualidade dos ajustes informados pelo Fullprof servem como avaliação do refinamento, estabelecendo os resíduos entre os pontos experimentais e os pontos calculados. Entre os fatores de qualidade temos o fator de perfil (R_p):

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i^{(\text{exp})} - y_i^{(\text{cal})}|}{\sum_i |y_i^{(\text{exp})}|} \quad (\text{B.9})$$

onde $y_i^{(\text{exp})}$ e $y_i^{(\text{cal})}$ são as intensidades observadas experimentalmente e as calculadas no ponto $2\theta_i$, respectivamente. O fator de perfil ponderado (R_{wp}) é dado por:

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i^{(\text{exp})} - y_i^{(\text{cal})}|^2}{\sum_i w_i |y_i^{(\text{exp})}|^2}} \quad (\text{B.10})$$

onde w_i é o peso estatístico observado no ponto $2\theta_i$. O fator de Bragg (R_B) dado por:

$$R_B = 100 \frac{\sum_i |I_i^{(\text{exp})} - I_i^{(\text{cal})}|}{\sum_i |I_i^{(\text{exp})}|} \quad (\text{B.11})$$

onde $I_i^{(exp)}$ e $I_i^{(cal)}$ são as intensidades integradas experimental e calculada correspondente à i -ésima reflexão. A intensidade integrada experimental é calculada pela fórmula de Rietveld

$$I_i^{(exp)} = I_i^{(cal)} \sum_j \left[\Psi 2(\theta_j - \theta_i) \frac{y_j^{(exp)} - y_j^{(fundo)}}{y_j^{(cal)} - y_j^{(fundo)}} \right] \quad (B.12)$$

onde Ψ é uma função analítica que descreve o perfil do pico difratado. O fator esperado (R_e) é dado por:

$$R_e = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^{2(exp)}}} \quad (B.13)$$

onde: N = número de pontos do difratograma, P = número de parâmetros refinados e C = número de equações de vínculo entre os parâmetros. O fator de qualidade de ajuste χ^2 , é dado por:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 \quad (B.14)$$

B.4) O Fator de Qualidade “Q”

Apresentamos a seguir um levantamento e estudo feito sobre os picos espúrios encontrados nos espectros de raio-X das amostras confeccionadas neste trabalho. Buscamos indexar os espectros de difração através do cálculo de um fator “Q”, indicador global da qualidade da amostra estudada. Para este estudo, elegemos alguns itens que representam a qualidade da amostra e apontamos os respectivos pesos a serem adotados no cálculo de “Q”, citados abaixo:

1) Perdas na fusão:

Perdas na fusão (%)	Pontos
até 1	3
entre 1.0 e 1.5	2
entre 1.5 e 2.0	1
acima de 2.0	0

2) Altura do maior pico espúrio em relação ao pico majoritário da fase principal dos borocarbeto (I_4/mmm):

Altura do maior pico espúrio (%)	Pontos
até 5	3
entre 5 e 10	2
entre 10 e 15	1
acima de 15	0

3) Número de picos espúrios encontrados nos espectros:

Número de picos espúrios	Pontos
até 15	2
entre 15 e 20	1
acima de 20	0

4) Tratamento térmico:

Tratamento térmico	Pontos
padrão (5 ou + dias acima de 1000°C)	2
outro caso	1

5) Soma das intensidades dos cinco maiores picos espúrios em percentagem do maior pico da fase majoritária (I_4/mmm):

Soma das intensidades (%)	Pontos
até 10	2
entre 10 e 15	1
acima de 10	0

6) Identificação de picos espúrios que aparecem nas amostras pseudo-quaternárias com os picos espúrios ocorrido na amostra quaternária isenta do elemento dopante Mn.

Este item tem por objetivo descartar a participação do elemento de estequiometria minoritária, o dopante Mn, nas eventuais fases espúrias que o espectro apresente, pela identificação das raiais espúrias com as raiais espúrias dos espectros retirados da amostra do composto quaternário YNi_2B_2C . Este item somente é válido para as pseudo-quaternárias.

Condição	Pontos
Identificou o maior pico espúrio do espectro e pelo menos mais um espúrio com as quaternárias	4
Identificou apenas o maior pico espúrio com as quaternárias	3
não identificou o maior pico espúrio mas tem pelo menos dois picos identificados com as quaternárias	2
identificou apenas um pico com as quaternárias	1
nenhum pico espúrio identificado com as amostras quaternárias	0

A tabela de resultados disposta abaixo, informa o fator "Q", encontrado usando os critérios de qualidade de espectro descritos acima e suas respectivas ponderações:

Amostra	Item 1	Item 2	Item 3	Item 4	Item 5	Item 6	Fator "Q"	Máximo
YNi_2B_2C	3	3	2	2	2	-	12	12
$Y(Ni_{0,99}Mn_{0,01})_2B_2C$	3	3	2	2	2	4	16	16
$Y(Ni_{0,975}Mn_{0,025})_2B_2C$	3	3	2	2	2	3	15	16
$Y(Ni_{0,95}Mn_{0,05})_2B_2C$	3	3	2	2	2	3	15	16
$Y(Ni_{0,90}Mn_{0,10})_2B_2C$	2	3	1	2	2	4	14	16
$Y(Ni_{0,85}Mn_{0,15})_2B_2C$	2	2	1	2	2	3	12	16

B.5) Espectros de Difração de Raios-X das amostras deste trabalho.

A boa qualidade dos difratogramas apresentados abaixo, foi alcançada com passo angular pequeno, de 0.02° em 2θ , e com tempo de leitura (contagem) de 2 segundos por ponto, não desfavorecendo assim, a estatística necessária para o correto uso do programa Fullprof. É importante lembrar aqui que não estamos interessados diretamente em determinar os fatores de temperatura anisotrópicos envolvidos no Método Rietveld, por isso, nossa região angular (2θ) pode ficar restrita a um intervalo de 15° a 95° . Os parâmetros de rede e seus respectivos erros, bem como uma discussão a respeito dos dados

é feita no capítulo 5 deste trabalho. Em especial, mostramos primeiro o difratograma de raio-X da amostra contendo 1% de Mn e o ajuste conseguido com o programa Fullprof.

Difratograma da amostra $Y(Ni_{0.99}Mn_{0.01})_2B_2C$:

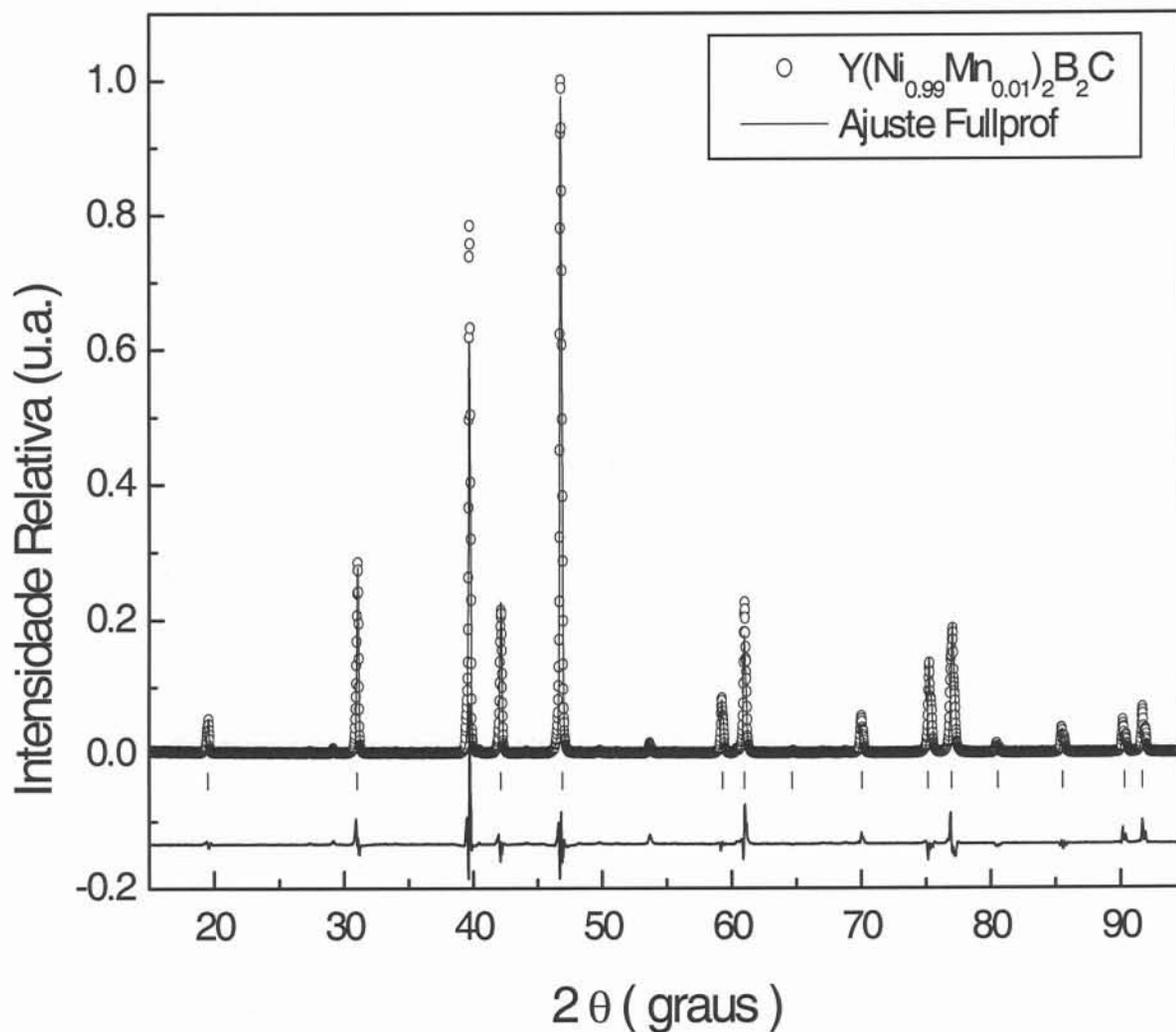
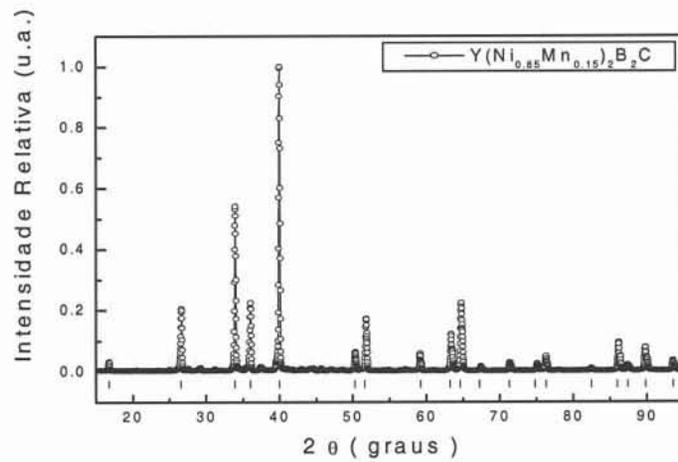
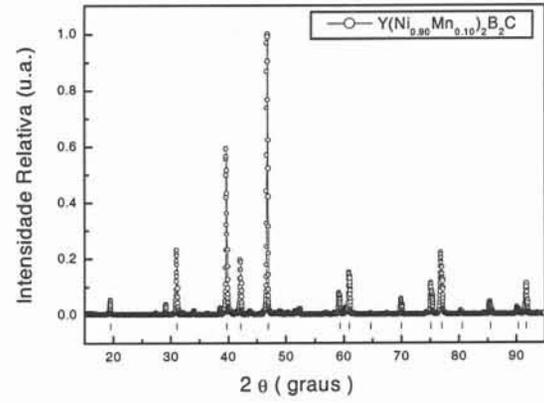
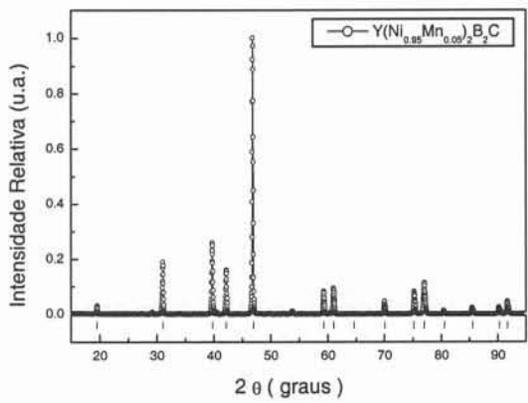
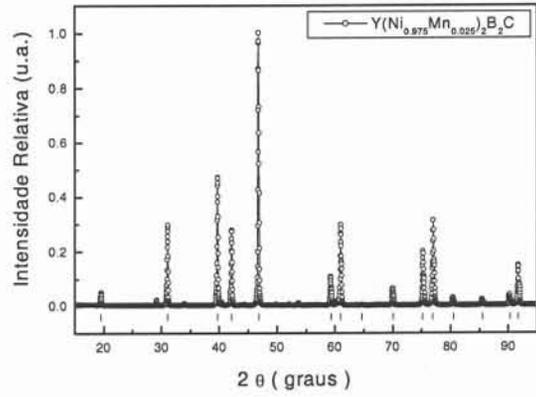
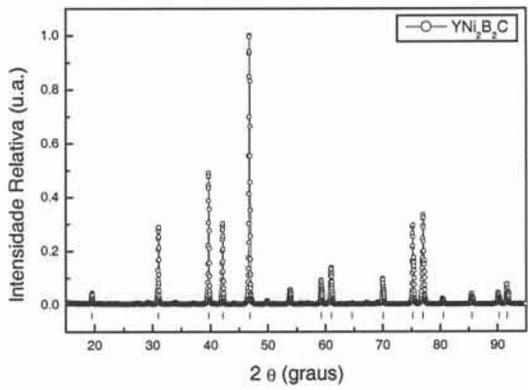


Fig. B.1 – Difratograma de raio-X da amostra de $Y(Ni_{0.99}Mn_{0.01})_2B_2C$ refinado com o uso do Fullprof. A baixa quantidade de picos espúrios e o bom do ajuste conseguido indicam a qualidade da amostra e apontam para a correta inserção do dopante Mn dentro da estrutura cristalina. Na parte inferior do espectro indicamos os ângulos correspondentes aos planos de simetria do composto por barras verticais e logo abaixo podemos ver o resíduo do ajuste gerado pelo Fullprof.

Logo a seguir mostramos os difratogramas das demais amostras deste trabalho:



Apêndice C

As Equações de Ginzburg-Landau (G-L)

A primeira equação de G-L pode ser encontrada usando a expressão para forma *independente* de campo da energia livre:

$$f_s(\vec{r}, T) = f_N(\vec{r}, T) + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{\hbar}{2m^*}|\nabla\Psi|^2 \quad (\text{C.1})$$

e aplicando a condição de equilíbrio expressa da equação (C.2):

$$\frac{\partial F}{\partial \Psi^*} = \frac{\partial}{\partial \Psi^*} \int f_s d^3r = 0 \quad (\text{C.2})$$

Substituindo f_s pela expressão (C.1), obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial \Psi^*} \int \left(\alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{\hbar}{2m^*}|\nabla\Psi|^2 \right) d^3r = 0 \quad (\text{C.3})$$

Lembrando que $|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$ verificamos que os dois primeiros termos da expressão (C.3) se tornam:

$$\frac{\partial}{\partial \Psi^*} \alpha \int |\Psi|^2 d^3r = \alpha \int \Psi d^3r \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{\partial}{\partial \Psi^*} \int \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 d^3r = \beta \int \Psi |\Psi|^2 d^3r \quad (\text{C.5})$$

O terceiro termo em (C.3) pode ser calculado usando-se o teorema da divergência:

$$\int (\nabla \cdot \vec{A}) d^3r = \oint \vec{A} \cdot d\vec{S} \quad (\text{C.6})$$

Se tomarmos $\vec{A} = \Psi^* \nabla \Psi$ obtemos:

$$\nabla \cdot \vec{A} = \Psi^* \nabla^2 \Psi + |\nabla \Psi|^2 \quad (\text{C.7})$$

e podemos escrever, usando-se o teorema da divergência:

$$\int (\nabla \cdot \vec{A}) d^3 r = \int (\Psi^* \nabla^2 \Psi + |\nabla \Psi|^2) d^3 r = \oint \vec{A} \cdot d\vec{S} = \oint (\Psi^* \nabla \Psi) d\vec{S} \quad (C.8)$$

de onde tira-se que:

$$\int |\nabla \Psi|^2 d^3 r = -\int (\Psi^* \nabla^2 \Psi) d^3 r + \oint (\Psi^* \nabla \Psi) d\vec{S} \quad (C.9)$$

Para sistemas suficientemente grandes, podemos desprezar as contribuições de superfície e escrever o terceiro termo da equação (C.3) como sendo:

$$\frac{\partial}{\partial \Psi^*} \left(\frac{\hbar}{2m^*} \int |\nabla \Psi|^2 d^3 r \right) = -\frac{\hbar}{2m^*} \int \nabla^2 \Psi d^3 r \quad (C.10)$$

Somando todos os termos calculados ficamos com:

$$\alpha \Psi + \beta \Psi |\Psi|^2 - \frac{\hbar}{2m^*} \nabla^2 \Psi = 0 \quad (C.11)$$

que é a *primeira equação de G-L* independente da presença de campo magnético. Se adicionamos o campo magnético ao nosso problema, basta fazer a transformação da mecânica quântica:

$$\frac{\hbar}{i} \nabla \Rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \quad (C.12)$$

e obtemos:

$$-\alpha \Psi = \beta \Psi |\Psi|^2 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right) \Psi \right|^2 \Psi = 0 \quad (C.13)$$

que é a forma completa da *primeira equação de G-L*.

Para encontrarmos a segunda equação de G-L, podemos tomar a forma da densidade de energia livre *dependente* do campo magnético \vec{h} :

$$f_s = f_N + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{1}{2} \mu_0 \vec{h}^2 \quad (C.14)$$

e integrar no volume para obter a energia livre, que no último termo inclui a energia associada ao campo magnético \vec{h} onde $\vec{h} = \frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \vec{A})$:

$$F = \int f_s d^3 r \quad (C.15)$$

Efetuamos agora a minimização frente à variações do *potencial vetor*:

$$\partial F = \int \partial \vec{A} \cdot \left\{ \frac{-e^* \Psi^*}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right) \Psi + c.c. \right\} d^3 r + \frac{1}{\mu_0} \int (\nabla \times \vec{A}) \cdot (\nabla \times \delta \vec{A}) d^3 r \quad (C.16)$$

A segunda integral na expressão (C.16), associada a energia do campo magnético, pode ser transformada usando a relação vetorial:

$$\nabla \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) = \vec{b} \cdot (\nabla \times \vec{a}) - \vec{a} \cdot (\nabla \times \vec{b}) \quad (C.17)$$

Identificando $\vec{a} = \delta \vec{A}$ e $\vec{b} = \nabla \times \vec{A}$, mostramos que:

$$\int (\nabla \times \vec{A}) \cdot (\nabla \times \delta \vec{A}) d^3 r = \int \delta \vec{A} \cdot (\nabla \times \nabla \times \vec{A}) d^3 r + \int \nabla \cdot (\delta \vec{A} \cdot \nabla \times \vec{A}) d^3 r \quad (C.18)$$

onde a integral do divergente pode ser transformada numa integral de superfície, que é nula. Então, a condição de minimização da equação (C.16) fica:

$$\frac{-e^* \Psi^*}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right) \Psi + c.c. + \frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \nabla \times \vec{A}) = 0 \quad (C.19)$$

ou seja, de (C.19) e da definição do campo \vec{h} temos:

$$\frac{-e^* \Psi^*}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right) \Psi + c.c. = \frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \nabla \times \vec{A}) = \nabla \times \vec{h} \quad (C.20)$$

Usando a relação clássica $\vec{j}_s = \nabla \times \vec{h}$ tem-se finalmente:

$$\vec{j}_s = \frac{-e^* \Psi^*}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right) \Psi + c.c. \quad (C.21)$$

ou ainda, podemos escrever a segunda equação de G-L da seguinte forma:

$$\vec{j}_s = \frac{e^* \hbar}{2m^* i} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} \Psi^* \Psi \vec{A} \quad (C.22)$$

As duas equações G-L, deduzidas aqui, estão *acopladas* e devem ser resolvidas *simultaneamente*.

Apêndice D

Publicações oriundas deste trabalho de Tese

- Magnetic and superconducting properties of $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ borocarbides – F. S. da Rocha, G. L. Fraga, D. E. Brandão and A. A. Gomes, *Physica C*, **363**(2001)41-48.
- Some experimental and theoretical studies of the high temperature transport properties of $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ superconductors – F. S. da Rocha, G. L. Fraga, D. E. Brandão and A. A. Gomes. Aceito para a publicação no *Physica C*.
- Some experimental and theoretical studies on the Mn magnetic moment in $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ – F. S. da Rocha, G. L. Fraga, D. E. Brandão, C. M. Granada, C. M. da Silva and A. A. Gomes. *Euro J. Phys.* **B25**(2002)307.

(*Ver cópias anexadas após a Bibliografia*)

Referências Bibliográficas

- 1) MAZUMDAR, C. et al. Superconductivity at 12K in Y-Ni-B system. *Solid State Communications*, Oxford, v. 87, n. 5, p. 413-416, Aug. 1993.
- 2) MAZUMDAR, C. et al. Superconductivity at 12K in Y-Ni-B system. *Physica B*, Amsterdam, v. 194/196, p. 1985-1986, Feb. 1994. pt. 2.
- 3) NAGARAJAN, R. et al. Bulk superconductivity at an elevated temperature ($T_c \sim 12$ K) in a nickel containing alloy system Y-Ni-B-C. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 72, n. 2, p. 274-277, Jan. 1994.
- 4) CAVA, R. J. et al. Superconductivity at 23 K in yttrium palladium boride carbide. *Nature*, London, v. 367, n. 6459, p. 146-148, Jan. 1994.
- 5) CAVA, R. J. et al. Superconductivity in the quaternary intermetallic compounds $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Nature*, London, v. 367, n. 6460, p. 252-253, Jan. 1994.
- 6) OLIVEIRA, N. A. de; GOMES A. A. A simple description of the low-temperature magnetic properties of $(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{Fe}_2$ pseudobinaries. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 114, n. 3, p. 283-290, Aug. 1992.
- 7) SOSNOWSKI, J.; MYDLARZ, T. The magnetic properties of 3d impurities Fe and Mn in Nb_3Ga a 15-type matrix. *Acta Physica Polonica*, Warsaw, v. A63, n. 4, p. 455-460, Apr. 1983.
- 8) BROOKS, J. S.; WILLIAMS, J. M. A Mössbauer determination of the magnitude and sign of hyperfine fields at ^{119}Sn nuclei in Heusler alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, London, v. 4, n. 11, p. 2033-2049, Nov. 1974.

- 9) CAMPBELL, C. C. M. Magnetic moments in Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 3, n. 4, p. 354-360, Nov./Dec. 1976.
- 10) KUBBLER, J.; WILLIAMS A. R.; SOMMERS C. B. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Physical Review B*, New York, v. 28, n. 4, p. 1745-1755, Aug. 1983.
- 11) KAKANI, S. L.; UPADHYAYA U. N. Magnetic superconductors: a review. *Journal of Low Temperature Physics*, New York, v. 70, n. 1/2, p. 5-82, Jan. 1988.
- 12) ONNES, H. K. Disappearance of the electrical resistance of mercury at helium temperatures, Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Amsterdam, v. 14, p. 113-115, June 1911.
- 13) SIEGRIST, T. et al. The crystal structure of superconducting $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and the related phase LuNiBC . *Nature*, London, v. 367, n. 6460, p. 254-256, Jan. 1994.
- 14) LYNN, J. W. et al. Magnetic order and crystal structure in the superconducting $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ materials. *Physical Review B*, Woodbury, v. 55, n. 10, p. 6584-6598, Mar. 1997.
- 15) CANFIELD, P. C.; CHO, B. K.; DENNIS, K. W. Magnetic properties of single crystal $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica B*, Amsterdam, v. 215, n. 4, p. 337-343, Nov. 1995.
- 16) PRASSIDES, K. et al. Magnetic ordering in $\text{SmNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Europhysics Letters*, Les Ulis, v. 29, n. 8, p. 641-646, Mar. 1995.
- 17) ALLENO, E. et al. Intermediate valence of Ce in $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, \text{ and } 1$). *Physical Review B*, Woodbury, v. 52, n. 10, p. 7428-7433, Sept. 1995.

- 18) LAI, C. C. et al. Systematic variation of superconductivity for the quaternary borocarbide system RNi_2B_2C ($R = Sc, Y, La, Th, U$, or a lanthanide). *Physical Review B*, Woodbury, v. 51, n. 1, p. 420-423, Jan. 1995.
- 19) XU, M. et al. Magnetization, upper critical field, and isotropy in single crystals YNi_2B_2C . *Physica C*, Amsterdam, v. 235/240, p. 2533-2534, Dec. 1994. pt. 4.
- 20) GODART, C. et al. Structural, superconducting, and magnetic properties of YNi_2B_2C and $ErNi_2B_2C$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 51, n. 1, p. 489-496, Jan. 1995.
- 21) SILVA, C. M. da; Brandão, D. E.; Gomes A. A. Pseudo-quaternary borocarbides: a two sub-lattice model. *Physica C*, Amsterdam, v. 304, n. 1/2, p. 73-81, Aug. 1998.
- 22) KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 4. ed. London: Jonh Wiley, 1971. cap. 3.
- 23) YE, J. et al. Synthesis and characterization of new quaternary borocarbides RRh_2B_2C ($R =$ Rare Earth). *Journal of Solid State Chemistry*, San Diego, v. 133, n. 1, p. 77-81, Oct. 1997.
- 24) SIEGRIST, T. et al. Crystal chemistry of the series LnT_2B_2C ($Ln =$ rare earth, $T =$ transition element). *Journal of Alloys and Compounds*, Amsterdam, v. 216, n. 1, p. 135-139, Dec. 1994.
- 25) GODART, C. et al. Some chemical and physical properties of quaternary borocarbides. *Journal of Solid State Chemistry*, San Diego, v. 133, n. 1, p. 169-177, Oct. 1997.
- 26) NAGARAJAN, R. et al. Superconductivity and magnetism in quaternary $F(F = Y$ or f elements) transition metal borocarbides and magnetic properties of RNi_4B ($R = Y$ or rare earth). *Journal of Alloys and Compounds*, Amsterdam, v. 225, n. 1/2, p. 571-577, July 1995.

- 27) MAPLE, M. B. (Ed.) *Superconductivity in ternary compounds*. Berlin: Springer-Verlag, 1982. v. 1.
- 28) SINHA, S. K. et al. Study of coexistence of ferromagnetism and superconductivity in single-crystal ErRh_4B_4 . *Physical Review Letters*, New York, v. 48, n. 14, p. 950-953, Apr. 1982.
- 29) MAPLE, M. B. Superconductivity: a probe of the magnetic state of local moments in metals. *Applied Physics*, Berlin, v. 9, n. 3, p. 179-204, Mar. 1976.
- 30) GOSLAWSKA, E.; MATLAK, M. Ferromagnetism and reentrant superconductivity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 187, n. 1, p. 51-62, Aug. 1998.
- 31) PARKS, R. D. (Ed.) *Superconductivity*. New York: Marcel Dekker, 1969. v. 1. cap. 14.
- 32) GUPTA, L. C. Quaternary borocarbide superconductors: some perspectives. *Physica B*, Amsterdam, v. 223/224, n. 1/4, p. 56-61, June 1996.
- 33) CANFIELD, P. C. et al. $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ magnetic superconductors: an update from the front. *Journal of Alloys and Compounds*, Amsterdam, v. 250, n. 1/2, p. 596-602, Mar. 1997.
- 34) GRIGEREIT, T. E. et al. Neutron scattering study of crystal field energy levels and field dependence of the magnetic order in superconducting $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 248, n. 3/4, p. 382-392, June 1995.
- 35) NAGARAJAN, R. et al. Superconducting and magnetic properties of the new quaternary borocarbides. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, New Delhi, v. 33, n. 9, p. 473-484, Sept. 1995.

- 36) GUPTA, L. C. Quaternary borocarbide superconductors. *Philosophical Magazine B*, London, v. 77, n. 3, p. 717-726, Mar. 1998.
- 37) LIN, M. S. et al. Magnetic transitions and nearly reentrant superconducting properties of $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 52 n. 2, p. 1181-1186, July 1995.
- 38) El MASSALAMI, M. et al. The interplay between magnetism and superconductivity in $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (R = Lu, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd). *Physica C*, Amsterdam, v. 244, n. 1/2, p. 41-48, Mar. 1995.
- 39) SCHMIDT, H.; WEBER, M.; BRAUN, H. F. Occurrence and composition dependence of superconductivity and magnetism in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 246, n. 1/2, p. 177-185, May 1995.
- 40) WAGNER, T. A. et al. The effect of thermal treatment on superconductivity in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 323, n. 1/2, p. 71-78, Oct. 1999.
- 41) SINHA, S. K. et al. Neutron-diffraction study of antiferromagnetic order in the magnetic superconductor $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 51, n. 1, p. 681-684, Jan. 1995.
- 42) SÁNCHEZ, D. R. et al. Observation of a pair-breaking field at the Ni site in nonsuperconducting $\text{ReNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 76, n. 3, p. 507-510, Jan. 1996.
- 43) PROZOROV, R. et al. Magnetic properties of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ superconductor. *Physica C*, Amsterdam, v. 233, n. 3/4, p. 367-372, Nov. 1994.
- 44) MOVSHOVICH, R. et al. Specific heat of single-crystal $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ superconductors. *Physica C*, Amsterdam, v. 227, n. 3/4, p. 381-386, July 1994.

- 45) GORTER, C. J.; CASIMIR, H. B. G. Supraconductivity. *Physica*, Amsterdam, v. 1, p. 306-320, Feb. 1934.
- 46) GORTER, C. J.; CASIMIR, H. B. G. Thermodynamics of the supraconducting state. *Zeitschrift für Technische Physik*, Leipzig, v. 15, n. 12, p. 539-542, Dec 1934.
- 47) RAO, T. V. C. et al. Measurement and understanding of the temperature dependence of the lower critical field in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica B*, Amsterdam, v. 223/224, n. 1/4, p. 86-89, June 1996.
- 48) TAKEYA, H. et al. Single crystal growth and physical properties of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Journal of Alloys and Compounds*, Amsterdam, v. 245, n. 1/2, p. 94-99, Nov. 1996.
- 49) GOMPF, F. et al. Lattice vibrations and electron-phonon coupling in superconducting quaternary borocarbides: an inelastic neutron-scattering investigation. *Physical Review B*, Woodbury, v. 55, n. 14, p. 9058-9066, Apr. 1997.
- 50) EVERSMANN, K. et al. Superconductivity and magnetism in $(\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 266, n. 1/2, p. 27-32, July 1996.
- 51) FREUDENBERGER, J. et al. Superconductivity and disorder in $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 306, n. 1/2, p. 1-6, Sept. 1998.
- 52) RAVINDRAN, P. et al. Electronic structure, chemical bonding, phase stability, and ground-state properties of $\text{YNi}_{2-x}(\text{Co/Cu})_x\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 58, n. 6, p. 3381-3393, Aug. 1998.
- 53) GANGOPADHYAY, A. K.; SCHILLING, J. S. Change of density of states at Fermi level and superconductivity in $\text{YNi}_{2-x}(\text{Co/Cu})_x\text{B}_2\text{C}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 264, n. 3/4, p. 281-286, June 1996.

- 54) BUDKO, S. L. et al. Effect of the Ni site substitution on superconductivity properties of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 243, n. 1/2, p. 183-186, Feb. 1995.
- 55) IWAMOTO, Y. et al. NMR study of borocarbide superconductor $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Pt}$). *Physica B*, Amsterdam, v. 230/232, p. 886-888, Feb. 1997.
- 56) GHOSH, K. et al. Intrinsic superconducting parameters of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica B*, Amsterdam, v. 223/224, n. 1/4, p. 109-111, June 1996.
- 57) SUNDAR, C. S. et al. Positron-lifetime studies in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 53, n. 6, p. 2971-2974, Feb. 1996.
- 58) COEY, J. M. D.; RAO, X.; QI, Q. Superconducting $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 235/240, p. 2549-2550, Dec. 1994. pt. 4.
- 59) TAKEYA, H. et al. Heat capacity measurement on single crystalline $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ grown by floating zone method. *Physica C*, Amsterdam, v. 282/287, p. 715-716, Aug. 1997. pt. 2.
- 60) HILSCHER, G. et al. Superconductivity and magnetism in quaternary borocarbides. *Physica B*, Amsterdam, v. 206/207, n. 1/4, p. 542-547, Feb. 1995.
- 61) CHAKOUMAKOS, B. C.; PARANTHAMAN, M. Neutron powder diffraction study of the superconducting intermetallic compound $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 227, n. 1/2, p. 143-150, June 1994.
- 62) TAKAGI, H. et al. Superconducting properties of the new boride-carbide superconductors. *Physica C*, Amsterdam, v. 228, n. 3/4, p. 389-392, July 1994.
- 63) XU, M. et al. Superconducting state magnetization and critical fields of single-crystal $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 227, n. 3/4, p. 321-326, July 1994.

- 64) LITVINCHUK, A. P. et al. Light scattering from electronic excitations in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 52, n. 9, p. 6208-6210, Sept. 1995.
- 65) KADOWAKI, K. et al. Magnetism and superconductivity in $\text{RE}\text{T}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica B*, Amsterdam, v. 206/207, n. 1/4, p. 555-558, Feb. 1995.
- 66) SONG, K. J. et al. Nonlocal current-field relation and the vortex-state magnetic properties of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 59, n. 10, p. 6620-6623, Mar. 1999.
- 67) LIPP, D. et al. Electrical resistivity of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ with boron deficiencies. *Physica B*, Amsterdam, v. 284/288, p. 1103-1104, July 2000. pt. 1.
- 68) LONDON, F.; LONDON, H. Electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London A*, London, v. 149, p. 71-88, Mar. 1935.
- 69) GINZBURG, V. L. Theory of superfluidity and critical velocity in helium II. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, Moscow, v. 69, n. 2, p. 161-164, 1949.
- 70) BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. *Physical Review*, New York, v. 108, n. 5, p. 1175-1204, Dec. 1957.
- 71) LIVINGSTON, J. D. Magnetic properties of superconducting lead-base alloys. *Physical Review*, Woodbury, v. 129, n. 5, p. 1943-1949, Mar. 1963.
- 72) HYUN, O. B. Experimental aspects of flux expulsion in type-II superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 48, n. 2, p. 1244-1248, July 1993.
- 73) FORNER, S. (Ed.) *Superconductor materials science: fabrication and application*. New York: Plenum, 1980.

- 74) ABRIKOSOV, A. A. On the magnetic properties of superconductor of the second group. *Soviet Physics JETP*, New York, v. 5, n. 6, p. 1174-1182, Dec. 1957.
- 75) BEAN, C. P. Magnetization of high-field superconductors. *Reviews of Modern Physics*, New York, v. 36, n. 1, p. 31-39, Jan. 1964. pt. 1.
- 76) ALLEN, P. B. Electron-phonon in the infrared properties of metals. *Physical Review B*, New York, v. 3, n. 2, p. 305-320, Jan. 1971.
- 77) ZIMAN, J. M. *Electrons and phonons*. Oxford: Clarendon Press, 1960. cap. 3.
- 78) GRIMVALL, G. *The electron-phonon interaction in metals*. Amsterdam: North-Holland, 1981. cap. 7.
- 79) CARBOTTE, J. P. Properties of boson-exchange superconductors. *Reviews of Modern Physics*, New York, v. 62, n. 4, p. 1027-1157, Oct. 1990.
- 80) ALLEN, P. B.; MITROVIC, B. Theory of superconducting T_c . *Solid State Physics*, New York, v. 37, p. 1-92, 1982.
- 81) STONER, E. C. Collective electron ferromagnetism. *Proceedings of the Royal Society A*, London, v. 165, p.372-414, Apr. 1938.
- 82) SILVA, C. da; BRANDÃO, D. E.; GOMES, A. A. Heusler compounds with Mn: a model for some magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 162, n. 1, p. 107-111, Sept. 1996.
- 83) SILVA, C. da; BRANDÃO, D. E.; GOMES, A. A. Pseudo-quaternary borocarbides: a two sub-lattice model. *Physica C*, Amsterdam, v. 304, n. 1/2, p. 73-81, Aug. 1998.

- 84) KUMARY, T. G. et al. On unusual temperature dependence of the upper critical field in $\text{YNi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{B}_2\text{C}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 291, n. 1/2, p. 41-48, Nov. 1997.
- 85) GANGOPADHYAY, A. K.; SCHUETZ, A. J.; SCHILLING, J. S. The effect of alloying on T_c superconducting $\text{YNi}_{2-x}\text{M}_x\text{B}_2\text{C}$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$). *Physica C*, Amsterdam, v. 246, n. 3/4, p. 317-322, May 1995.
- 86) MARTIN, A. M. et al. Coherent potential approximation for d-wave superconductivity in disordered systems. *Physical Review B*, Melville, v. 60, n. 10, p. 7523-7535, Sept. 1999.
- 87) WANG, G.; MAKI, K. Possible d-wave superconductivity in borocarbides: upper critical field of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 58, n. 10, p. 6493-6496, Sept. 1998.
- 88) GHOSH, K. et al. Lower critical field of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and the influence of granularity. *Physical Review B*, Woodbury, v. 52, n. 1, p. 68-70, July 1995.
- 89) SONG, K. J. et al. Nonlocal current-field relation and the vortex-state magnetic properties of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physical Review B*, Melville, v. 59, n. 10, p. 6620-6623, Mar. 1999.
- 90) KUDRNOVSKÝ, J. et al. *Ab initio* theory of the interlayer exchange coupling in random metallic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 13, n. 38, p. 8539-8549, Sept. 2001.
- 91) RIETVELD, H. M. A method for including the line profiles of neutron powder diffraction peaks in the determination of crystal structures. *Acta Crystallographica*, Copenhagen, v. 21, n. 7, p. 228-239, Dec. 1966. Suppl. A.
- 92) YOUNG, A.; MACKIE, P. E.; VON DREELE, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. *Journal Applied Crystallography*, Copenhagen, v. 10, n. 4, p. 262-269, Aug. 1977.

Some experimental and theoretical studies on the Mn magnetic moment in $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$

F.S. da Rocha¹, G.L.F. Fraga¹, D.E. Brandão¹, C.M. Granada², C.M. da Silva^{2,a}, and A.A. Gomes³

¹ Instituto de Física – UFRGS, Porto Alegre, Brazil

² Departamento de Física – UFSM, Santa Maria, Brazil

³ Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq, Rua Xavier Sigaud 150, Rio de Janeiro 22290-180, Brazil

Received 23 April 2001 and Received in final form 29 October 2001

Abstract. The magnetic moment of the Mn impurities was obtained from magnetization measurements of $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ as a function of the concentration x less than 0.15. Using the coherent potential approximation and starting from $3d$ density of states, obtained from the first principles calculations, the magnetic moments are obtained within a two sublattice model. For adequately estimated values of the Coulomb interactions U , the position of the energy level of Mn and adopting values for the intersublattice hybridization term, a qualitative agreement with the observed experimental data is obtained.

PACS. 74.25.Jb Electronic structure – 75.10.Lp Band and itinerant models – 75.30.Hx Magnetic impurity interactions – 74.25.Ha Magnetic properties

1 Introduction

Recently a new kind of borocarbide quaternary intermetallic compound, following the RM_2B_2C stoichiometric formula, has been discovered [1]. In this formula R is a rare-earth, Y or Sc atoms and M is a transition element like Ni, Co or Pd. The crystal structure of these materials is a body centered tetragonal, space group $I4/mmm$, with RC planes alternating with M_2B_2 layers. This structure is highly anisotropic with c/a approximately equal to three.

Some remarks are worthwhile about the origin of superconductivity in these compounds. Contrary to high T_c materials, a phononic mechanism is usually invoked for the origin of the superconducting pairs. The origin of the quite strong electron-phonon coupling has been recently discussed [2]. Electronic band calculations of borocarbides show a clear three dimensional nature of these compounds [3,4], since the contribution of both the xy plane and z direction to the band widths are of the same order of magnitude.

Another specificity of these materials, similarly to Laves phases and Heusler compounds, is the possibility of selective solution of impurities in the M_2B_2 layer, replacing M atoms by other transition metals. Examples of this are given by alloying effects observed in $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$, with $M=Co, (Co, Cu), (Ru, Fe, Co)$ [5–7]. Interestingly enough, it is experimentally ob-

served that Fe and Co impurities *do not* form a magnetic moment in these materials.

The main motivation of the present study is to investigate the electronic structure and the possible magnetic moment formation on Mn impurity atoms in $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ pseudoquaternary compounds, for which experimental data for the saturation magnetization have been obtained. The presence of impurities, selectively replacing Ni atoms may show a possible concentration x dependence of the Mn magnetic moment $m(x)$. Note that for $x=0$ no magnetic moment is referred to exist in this compound.

The model to be used in the description of these transition metal magnetic moments requires the calculation of the electronic structure of the conduction electrons of the pure compound. If selective disorder is present, it should be described within the coherent potential approximation (CPA) [8], since a strong impurity perturbation is associated with the charge difference ΔZ between Ni and Mn. Since the Ni – $3d$ local density of states of the pure compound has been calculated from first principles methods, it is possible to analyze the effect of intersublattice hopping from the value of the so obtained magnetic moment.

The purpose of this calculation is to show the role of the impurity energy level ϵ_{Mn} , the Coulomb d -interactions U_{Mn} and the intersublattice hopping contribution to the Mn magnetic moment formation and in particular its concentration dependence.

^a e-mail: dasilva@ccne.ufsm.br

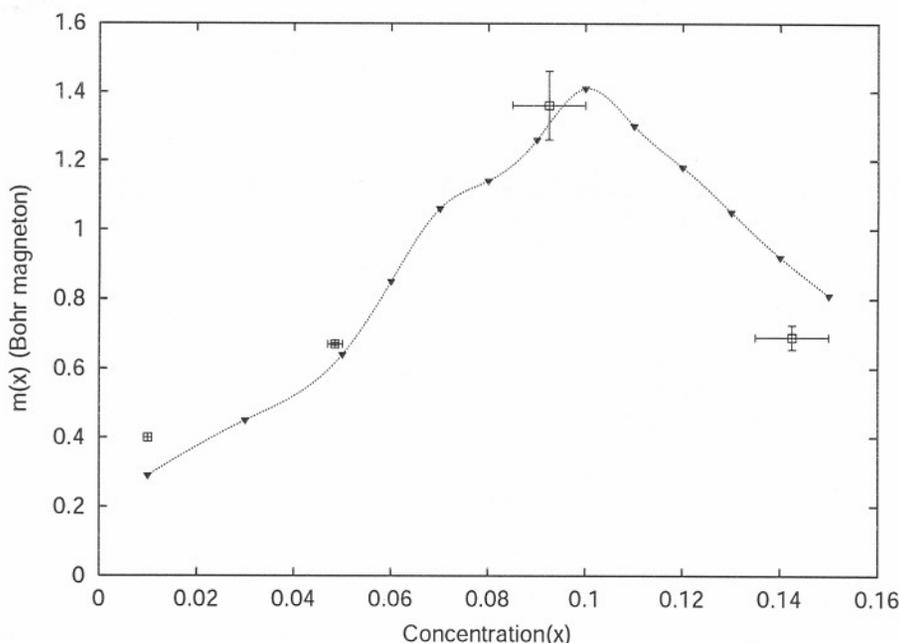


Fig. 1. Experimental values for Mn magnetic moment, with the error bars, in Bohr magnetons (open squares) and the results of the model (full triangles). The dotted curve is a guide for the eyes.

2 Experimental results

The samples were prepared by arc melting, starting from high purity elements Ni, B, C, Y and Mn, with 3N or better. Adequate amounts of the constituents were melted in a total mass of 5.5 g, in an arc-furnace with argon atmosphere and a Ti getter. We repeated five times the arc process to ensure the maximum homogeneity. Subsequently the ingots were annealed in vacuum at 1100 °C for five days, in quartz tubes protected by Ta foils. The samples were slowly cooled (134 °C/hour) to room temperature. The weight losses during the melting process were less than 1%. The room temperature X-ray powder diffraction analysis using the Fullprof software showed a single phase and a very small quantity ($\leq 5\%$) of a spurious phase in all compounds. The measured lattice parameters were obtained and the $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ lattice parameters were in quite good agreement with literature. The samples were prepared with Mn concentration x equal to 0.01, 0.05, 0.10 and 0.15.

The magnetic moment data, were extracted from isothermal magnetization measurements. These were performed using the SQUID technique (Magnetic Properties Measurement System - Quantum Design, model 2000), at 4.2 K with applied magnetic fields up to 5.0 T.

In order to determine the magnetic moments per Mn atom, an estimate of the impurity losses must be done. Due to the high vapor pressure of Mn the mass losses increase with nominal impurity concentration. To estimate the error bar in the Mn concentration we proceeded as follows: the higher limit of the horizontal bars is given by the nominal concentration, the lower one is given by corrected by the estimated Mn loss in the pseudo quaternary compound. This estimated loss was considered as given by the

total observed loss in the compound minus the total loss in the pure one. The upper and lower limits in the Mn magnetic moment values were associated respectively to the lower and higher horizontal bar limits.

The obtained results for the magnetic moments, $m^{\text{exp}}(x)$, as a function of nominal concentration x equal to 0.01, 0.05, 0.10 and 0.15, were 0.40, 0.67, 1.36 and 0.69 μ_B , respectively. These results are shown together with the error bars in Figure 1, where the experimental points are taken to be in the center of the error bars denoted as open squares. Note that for the 1% Mn concentration the above criterion is not applicable since the total mass loss of this compound was found to be less than in the pure compound.

3 The model

These quaternary body centered tetragonal compounds contain two sublattices: one is occupied by the Y atoms and the other by Ni and Mn atoms. The remaining atoms of this structure, namely boron and carbon, contribute in mediating a coupling Γ between the sublattices. Here we follow the same steps used in the cases of Laves phase systems [9] and of Heusler compounds [10], where we have adopted also a two sublattice model. The important difference with respect to the cases of [9] and [10] is that the density of states of the pure compound now is calculated from a first principles calculation. From this calculation, the moments of the density of $4d$ states can now be calculated. From these moments one can estimate the values of the parameters α_{nd} and ε^A defining the two sublattice model. Also we have numerically verified that the two sublattice model conserves the the moments of the density of

states associated up to the next nearest hopping in the lattice.

The electron propagator for the two sublattice systems, reads within the CPA approximation, in its simplest approach where charge transfer correction is replaced by parameter fit to experimental results. Within the two sublattice model one has:

$$G_k(z) = \begin{bmatrix} z - \varepsilon_k^{nd} & \Gamma \\ \Gamma & z - \Sigma(z) - \varepsilon_k^{3d} \end{bmatrix}^{-1}, \quad (1)$$

where $z = \varepsilon + i\delta$ and $n = 4$ or 5 corresponding to Y or rare earths sublattice respectively. Within the homothetic band picture approximation, one has:

$$\varepsilon_k^{nd} = \varepsilon^A + \alpha_{nd}\varepsilon_k^{3d}, \quad (2)$$

where the energy ε^A fixes the position of the nd band with respect to the $3d$, α_{nd} accounts for its different width and Γ describes the intersublattice hopping. The CPA self energy for $3d$ electrons with spin σ defined by $\Sigma(z, \sigma; x)$ describes all the impurity induced disorder effects for concentration x and it is calculated using the values of the energy levels ε_{Ni} and ε^{imp} . We take the inter sublattice matrix elements $\Gamma(x)$ as impurity concentration dependent (see later on) and independent of k and spin. In this way, within CPA, all impurity effects are included in the $3d$ band *via* the self energy. This approximation was tested in two different cases [9,10].

In order to describe the magnetic moments, a self consistent spin dependent impurity energy level must be introduced within the Hartree-Fock approximation:

$$\varepsilon_{i\sigma} = \varepsilon_i + U_i N_{i-\sigma}, \quad (3)$$

where $N_{i,\sigma}$ is the i th atom occupation number and is Ni or Mn. The involved energy levels are: for a Ni atom $\varepsilon_i = \varepsilon_{Ni}$, as obtained from the pure compound band structure calculation and for the Mn atom the energy level $\varepsilon_{Mn} = \varepsilon^{imp}$ is considered a parameter to be fixed later on.

The procedure to determine the self energy $\Sigma(z, \sigma; x)$ one starts from the CPA self-consistent equation:

$$\frac{(1-x)(\varepsilon_{Ni,\sigma} - \Sigma(z, \sigma; x))}{1 - (\varepsilon_{Ni,\sigma} - \Sigma(z, \sigma; x))g_{00,\sigma}^{3d3d}(z)} + \frac{x(\varepsilon_{Mn,\sigma} - \Sigma(z, \sigma; x))}{1 - (\varepsilon_{Mn,\sigma} - \Sigma(z, \sigma; x))g_{00,\sigma}^{3d3d}(z)} = 0, \quad (4)$$

with the local Green's function:

$$g_{00,\sigma}^{3d3d} = \sum_k \frac{z - \varepsilon_k^{nd}}{(z - \varepsilon_k^{nd})(z - \Sigma(z, \sigma; x) - \varepsilon_k^{3d}) - \Gamma(x)^2}, \quad (5)$$

where, for our case of Y compounds, $n = 4$ [11]. Clearly the $3d$ density of states can be modified *via* the hybridization $\Gamma(x)$. Its importance in understanding the x variation of the Mn magnetic moment will be shown later. In order to determine the Fermi level μ in terms of the occupation

numbers $N_i = N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow}$ of the atoms $i = Ni$ and Mn, one imposes the condition:

$$(1-x)N_{Ni}^{(0)} + xN_{Mn}^{(0)} = (1-x)[N_{Ni\uparrow} + N_{Ni\downarrow}] + x[N_{Mn\uparrow} + N_{Mn\downarrow}], \quad (6)$$

where $N_i^{(0)}$ are the number of $3d$ electrons of Ni obtained from the first principles calculation; $N_{Mn}^{(0)}$ was taken equal to $N_{Ni}^{(0)} - \Delta Z$, the ΔZ is the charge difference, in this case 3 electrons. The $N_{i\sigma}$ is given by:

$$N_{i\sigma} = -\frac{1}{\pi} \int^{\mu} \text{Im} \left[\frac{g_{00,\sigma}^{3d3d}(z)}{1 - (\varepsilon_{i\sigma} - \Sigma)g_{00,\sigma}^{3d3d}(z)} \right]. \quad (7)$$

From equations (6) and (7) one extracts the Fermi level (μ), for a given self energy Σ and impurity energies $\varepsilon_{i\sigma}$. The solution of the coupled system of equations (3) to (7) furnishes the self consistent values for $N_{i\sigma}$ as a function of x and the concentration dependent local magnetic moment is given by $m_i(x) = N_{i\uparrow}(x) - N_{i\downarrow}(x)$.

4 Numerical results and conclusions

The numerical procedure starts with a first principles linear muffin-tin orbital(LMTO) calculation with the atomic sphere approximation(ASA) [12]. To the exchange-correlation energy was adopted the generalized gradient approximation (GGA) [14]. Since the borocarbide structure is rather open it was necessary to use two empty spheres [13]. We minimized the total energy assuming a fixed ratio of lattice parameters c/a equal to 2.9886 [15] and obtained lattice parameter a equal to 3.599 Å, in a good agreement with the experimental value $a = 3.526$ Å. The corresponding local density of states (DOS) for Ni- $3d$ and Y- $4d$ are shown in Figure 2, where the local DOS of Y- $4d$ was amplified.

From these band calculation results, we extracted, using the moments of the unperturbed $4d$ density of states, the values for the quantities $\varepsilon^A = 4.2$ eV and $\alpha_{4d} = 2.9$. In view of our first principles band calculation, and by calculating the moments of the $4d$ density of states, the parameters of the two sublattice model could be estimated from the beginning.

It remains to specify the values for the parameters involved in the coupled equations (3-5). We use for the Coulomb interaction parameters the following values: $U_{Ni} = 3.5$ eV and $U_{Mn} = 3.3$ eV, where as it must, U_{Mn} is smaller than U_{Ni} . We recall also that, in view of the calculated $3d$ bandwidth, these values are consistent with the adopted Hartree-Fock description of electron-electron interactions.

For the impurity energy we adopted positive values with respect to ε_{Ni} , namely $\varepsilon^{imp} > 0$, since we consider only repulsive impurities (Co, Fe, Mn). Once the values of the Coulomb interaction, the impurity energy ε^{imp} and the values for the corresponding concentration x of the hybridization $\Gamma(x)$ were chosen and fixed, the coupled

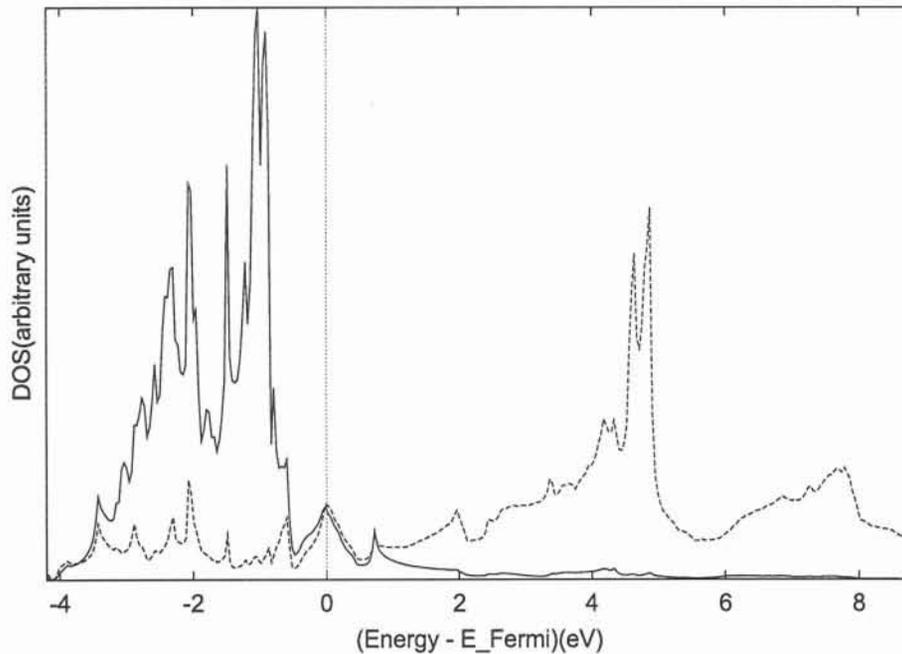


Fig. 2. Local density of states of $3d - \text{Ni}$ (solid line) and $4d - \text{Y}$ (dashed line) of the pure compound $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

system of equations (4–7) furnishes the values of the Mn magnetic moment, $m(x)$, for any value of the concentration. As a first comment, we have numerically verified that for $\Gamma(x)$ values in the range of 0.6 and 0.7 eV the impurity magnetic moment does not exist for impurity energy levels less than 1.0 eV. From this self-consistent numerical study one understands why experimentally observed Co and Fe impurities do not show any magnetic moment. This is due to the fact that a minimum repulsive strength for the impurity potential is necessary to magnetize the impurity.

Having adopted the above values for the Coulomb interactions, the parameter space is now restricted to ε^{imp} and to the strength of the intersublattice hopping values $\Gamma(x)$. The fitting to experiment was made using values of the intersublattice hopping $\Gamma(x)$ between 0.6 and 0.7 eV. Comparison to the experimental data suggests $\varepsilon^{\text{imp}} = 1.62$ eV as the best value in order to reproduce the observed trend with x of the impurity magnetic moments, as shown in Figure 1 by small triangles. We have verified the importance of $\Gamma(x)$ hybridization to fit the experimental data. The calculated values of the magnetic moments on Ni and Y sites are very small and thus are not shown.

For increasing Mn concentration, the magnetic moment increases probably due to the piling up of the $3d$ states around the Fermi level due to the repulsive character of the impurity potential. Also the fitting indicates that $\Gamma(x)$ decreases with increasing x to arrive at a minimum value around $x = 0.10$. The decrease of $\Gamma(x)$ enhances more the piling up of $3d$ states since the effect of the extra hopping is to decrease the local density of states. Thus one has two *competing* contributions: the piling up

of the $3d$ states by the repulsive d -electron scattering and the intersublattice hopping which tends to decrease the local density of states. We thus understand the decrease of $\Gamma(x)$ from 0.7 for $x = 0.01$ to attain the minimum value 0.6 for $x = 0.10$. Increasing the Mn concentration the piling up must be *compensated* by growth of the intersublattice hopping to 0.65 for $x = 0.15$. We conclude that the maximum value of the Mn magnetic moment is associated to these two competing processes.

The two sublattice model introduced in [9] has been able to qualitatively account for the magnetic data in these materials, in particular the existence of a maximum of the magnetic moment for concentrations around 10%. We must stress that a *minimum* value for the impurity potential strength is necessary to induce the magnetic moment formation. Thus, one qualitatively understands why *only* Mn impurities do magnetize, since one needs a charge difference ($\Delta Z = 3$) to have a strong enough repulsive potential to produce piling up of states around the Fermi level.

Finally one must emphasize that the same electrons that superconduct are also responsible for moment formation, in contrast to the classical Abrikosov-Gorkov's picture. An application of the present picture to calculate the superconducting order parameter is now in progress.

This work was partially supported by the Brazilian Agencies: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

References

1. R.J. Cava, H. Takagi, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W. F. Peck Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R.B. van Dover, R.J. Felder, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Elsaki, S. Uchida, *Nature* **367**, 252 (1994); R.J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., R.B. van Dover, R.J. Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Elsaki, S.A. Carter, U. Uchida, *Nature* **367**, 146 (1994).
2. L. F. Matheiss, T. Siegrist, R.J. Cava, *Sol. State Commun.* **91**, 587 (1994).
3. P. Ravindram, S. Sankaralingan, R. Asokamani, *Phys. Rev. B* **52**, 12921 (1995).
4. M. Divis *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 6774 (2000).
5. C.C. Huellwarth, P. Klavins, R.N. Shelton, *Phys. Rev. B* **53**, 2579 (1996).
6. A.K. Gangopadhyay, A.J. Schuetz, J.S. Shilling, *Physica C* **246**, 317 (1995).
7. S.L. Bud'ko, M. Elamassalami, M.B. Fontes, J. Mondragon, W. Vanoni, B. Giordanengo, E.M. Baggio-Saitovitch, *Physica C* **243**, 183 (1995).
8. P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967); A.J. Pindor, W.M. Temmerman, B.L. Gyorffy, *J. Phys. F* **13**, 1627 (1983); W.M. Temmerman, Z.S. Zetec, *Comput. Phys. Rep.* **5**, 173 (1987); J. Kudrnovsky, V. Drchal, *Phys. Rev. B* **41**, 7515 (1990); C.M. da Silva, A.A. Gomes, *An. Acad. Bras. Ci.* **68**, 139 (1996).
9. N.A. de Oliveira, A.A. Gomes, *Mag. Magn. Mat.* **114**, 283 (1992).
10. C.M. da Silva, D.E. Brandão, A.A. Gomes, *J. Mag. Magn. Mat.* **162**, 107 (1996).
11. C.M. da Silva, D.E. Brandão, A.A. Gomes, *Physica C* **162**, 107 (1998).
12. H.L. Skriver, *The LMTO Method* (Springer, New York, 1984).
13. R. Coehoorn, *Physica C* **228**, 331 (1994).
14. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
15. P. Ravindran, B. Johansson, C. Erikson, *Phys. Rev. B* **58**, 3381 (1998).



Some experimental and theoretical studies of the high temperature transport properties of $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ superconductors

F.S. da Rocha^a, G.L.F. Fraga^a, D.E. Brandão^a, A.A. Gomes^{b,*}

^a *I.F., UFRGS, Porto Alegre 91501-970, Brazil*

^b *CBPF, R. Xavier Sigaud 150, 22290-180 Rio de Janeiro, Brazil*

Received 14 November 2000; received in revised form 24 April 2001; accepted 25 July 2001

Abstract

The transport properties in the high temperature regime are measured for $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ compounds. A model for the electron–phonon spectral function is suggested and its parameters extracted from experiment. Experimental data for the phonon density of states obtained by neutron scattering are used together with this model to describe our resistivity results. © 2001 Published by Elsevier Science B.V.

PACS: 74.25.Ha; 74.60.–w; 74.62.Dh; 74.72.Ny

Keywords: Resistivity; Borocarbides; Spectral function

1. Introduction

Recently a new kind of borocarbide quaternary intermetallic compounds, following RM_2B_2C stoichiometric formula has been discovered. In this formula, R is a rare-earth, Y or Sc atoms, and M is a transition element ($M = Ni, Co$ or Pd); these compounds crystallize in a highly anisotropic tetragonal structure ($c/a \sim 3$), space group ($I4/mmm$). Borocarbides may present magnetic order (RNi_2B_2C , with $R = Tb, Gd, Sm$) or superconductivity without magnetic order (RNi_2B_2C , with $R = Y$ and Lu). Coexistence of magnetism and superconductivity is verified in RNi_2B_2C ($R = Er, Ho, Dy, Tm$).

Borocarbides are referred to as three dimensional intermetallic materials, with superconduct-

ing temperatures up to 23 K in the case of YPd_2B_2C . In spite of their highly anisotropic crystalline structure, with Y–C and Ni–B sheets these compounds present a clear three dimensional electronic band structure [1]. The same three dimensional character is present in the results for H_{c2} critical field behavior. The Ni–B atomic sheets, which are parallel to the basal plane, are considered to be at the origin of the superconducting properties of these compounds.

In the present paper, resistivity measurements on $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ pseudo-quaternary compounds are presented. These Mn doped compounds were selected in order to study the formation or not of magnetic moments in these Mn 3d impurity atoms substitutionally introduced in the Ni sites. It is well known experimentally that Co and Fe impurities in YNi_2B_2C do not show magnetic moments. Assuming that the 3d Ni band electrons are the re-

* Corresponding author. Fax: +55-021-586-7400.

E-mail address: aguidao@cbpf.br (A.A. Gomes).

50 sponsible for the superconducting state, we decided
51 to study the influence of the Mn impurities, espe-
52 cially on the pair-breaking mechanism and on the
53 magnetic properties of these compounds.

54 Two different manganese impurity concentra-
55 tions were considered (1.0% and 2.5%). The resis-
56 tivity data for pure and Mn doped compounds are
57 reported in this work together with a simple dis-
58 cussion about the electron–phonon interaction.

59 The high temperature resistivity is dominated by
60 phonon induced scattering, which makes resistivity
61 measurements an alternative source to extract
62 some information about the electron–phonon
63 spectral function, which is central to discuss pho-
64 non induced superconductivity. In a recent work, a
65 simple way to estimate the high temperature pho-
66 non resistivity [2] has been published and is ap-
67 plied to several materials which have been also
68 studied using tunneling measurements.

69 A quite relevant experiment using inelastic
70 neutron scattering (INS) measurements has been
71 recently published for $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ borocarbide [3],
72 were also the Born–von Kármán (BvK) simulation
73 method has been applied to discuss the experi-
74 mental results. This measurement was one of the
75 motivations of the present work since the resis-
76 tivity expression involves, to a good approxima-
77 tion, the electron–phonon spectral function.

78 Starting from our resistivity measurements, and
79 using the above mentioned neutron experiment, we
80 suggest a simple picture to extract the electron–
81 phonon spectral functions for the Mn doped
82 compounds. The so obtained spectral function
83 may be used later to discuss both specific heat
84 measurements and superconducting properties in
85 these Mn pseudo-quaternary compounds.

86 Clearly one expects impurity induced changes in
87 the spectral functions, and in this work, we intro-
88 duce a simple way to extract this information. The
89 superconducting transition temperatures were de-
90 termined for all the studied Mn doped compounds.

91 2. The model

92 Once we are concerned with high temperature
93 resistivity measurements mostly involving elec-
94 tron–phonon scattering, we briefly recall the main

95 formulation used, starting from the approach
96 proposed in Ref. [2] for the contribution to the
97 normal state high temperature resistivity $\rho(T)$ due
98 to electron–phonon scattering. Since borocarbides
99 are considered as typical electron–phonon medi-
100 ated superconductors, all the available informa-
101 tions concerning the electron–phonon spectral
102 function are quite relevant [3]. Recent measures of
103 the resistivity associated to boron deficiency [4]
104 points to changes in the electron–phonon interac-
105 tion. The impurity induced changes on the elec-
106 tron–phonon spectral functions $\alpha^2 F(\omega)$ is
107 determined as described below.

108 At high temperatures phonon effects dominate
109 the electronic scattering and electric resistivity is
110 given by Ziman and Allen formula [2]:

$$\rho_{\text{ph}}(T) = Ck_{\text{B}}T \int_0^{\omega_D} \frac{d\omega}{\omega} \alpha_{\text{Tr}}^2 F(\omega) \left[\frac{\hbar\omega/2k_{\text{B}}T}{\sinh(\hbar\omega/2k_{\text{B}}T)} \right]^2 \quad (1)$$

112 The prefactor C is equal to $(16\pi^2/\hbar(\omega_p)^2)$, where
113 the plasma frequency ω_p is a function of the elec-
114 tronic density of states at the Fermi level $N(0)$, of
115 the electronic charge e and of the Fermi velocity
116 v_{F} , $\omega_p^2 = (4\pi e^2/3)2N(0)\langle v_{\text{F}}^2 \rangle$. Note that the sub-
117 script Tr in $\alpha_{\text{Tr}}^2 F(\omega)$ corresponds to the correction
118 to describe electron scattering in transport prop-
119 erties [5]. This function is not exactly equal to the
120 spectral function $\alpha^2 F(\omega)$ responsible for the elec-
121 tron–phonon induced superconductivity [6]. The
122 *first approximation* of this work consists in ne-
123 glecting the difference between these two functions.

124 Starting from the experimental resistivity in the
125 linear region and combining with the $\rho_{\text{ph}}(T)$ ex-
126 pression (1), it is possible to try to describe the
127 experimental data using some convenient shapes
128 of the function $\alpha_{\text{Tr}}^2 F(\omega) \cong \alpha^2 F(\omega)$.

129 Before discussing our procedure, let us recall the
130 definition of some important functions. The pho-
131 non density of states, as measured from INS [7] is:

$$F(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{k})) \quad (2)$$

132 where j is the phonon branch index and \mathbf{k} ranges
133 over the first Brillouin zone. The electron–phonon
134 interaction *spectral function* is defined by [7]:
135

$$\alpha^2 F(\omega) = \sum_{jkk'} H[k, k', j] \cdot \delta(\omega - \omega_j(k' - k)) \quad (3)$$

137 or more explicitly:

$$\alpha^2 F(\omega) = \sum_{jkk'} \left[A \cdot \delta(\varepsilon_k) \delta(\varepsilon_{k'}) |g_{kk'j}|^2 \right] \cdot \delta(\omega - \omega_j(k' - k)) \quad (4)$$

139 the electron–phonon scattering $g_{kk'j}$ being defined by

$$g_{kk'j} = \langle \Psi_{\mathbf{k}} | \mathbf{e}'(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \nabla V | \Psi_{\mathbf{k}'} \rangle \cdot \left[\frac{\hbar}{2M\omega_j(k' - k)} \right] \quad (5)$$

141 where, in the \mathbf{k}, \mathbf{k}' matrix elements, ∇V is the
142 gradient of the crystal potential, $\mathbf{e}'(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ is the
143 polarization vector, M is the ionic mass and the
144 prefactor A is equal to $(\Omega_a / (2\pi)^3) (1/N(0)\hbar)$.
145 Comparing Eq. (2) with Eqs. (3)–(5) one sees the
146 electronic contributions defining $\alpha^2 F(\omega)$.

147 We *construct* now a simple model to connect
148 $\alpha^2 F(\omega)$ to the experimental density of phonons
149 $F(\varpi)$ of the $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ compound, obtained using
150 INS [3]. It is possible to extract the phonon density
151 of states from neutron data in the above mentioned
152 work, via the results of a BvK simulation. The so-
153 obtained phonon density of states is then used to
154 get an approximate form for $\alpha^2 F(\varpi)$, by introduc-
155 ing *weight functions* which gives a measure of the ϖ
156 dependence of the electron–phonon coupling
157 function, as described by Ref. [6]. We have then
158 *superimposed* to the experimental [3] phonon spec-
159 tral function for $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, two Moriya-like func-
160 tions of ϖ centered at $\varepsilon_i(x)$, $i = 1, 2$ and given by:

$$M_i(\varpi; x) = A_i(x) \left[1 - \left(\frac{\varpi - \varepsilon_i(x)}{\Delta_i(x)} \right)^2 \right] \quad (6)$$

162 for ϖ such that $((\varpi - \varepsilon_i(x)) / \Delta_i(x))^2 \leq 1$ and

$$M_i(\varpi; x) = 0 \quad (7)$$

164 for $((\varpi - \varepsilon_i(x)) / \Delta_i(x))^2 > 1$. In Eq. (6), A_i , Δ_i , ε_i
165 are respectively the *amplitude*, *energy width* and the
166 *center* of these functions for the x concentration of
167 impurities. The final form for the electron–phonon
168 spectral function is *approximated* by:

$$\alpha^2 F(\varpi, x) = F(\omega) + \sum_{i=1}^2 M_i(\varpi; x) \quad (8)$$

170 It should be noted that for the pure compound
171 ($x = 0$) the two corresponding Moriya functions
172 describe a modeling of the effects associated to the
173 electron–phonon terms shown in Eqs. (3)–(5). For
174 the pseudo-quaternary compounds ($x \neq 0$), the x
175 dependence is mostly associated to the electronic
176 terms in those equations which are modeled by
177 these Moriya functions; this means that the impu-
178 rity induced effects appear only in the center, am-
179 plitude and widths of $M_i(\varpi; x)$. This method reduces
180 the description of the experimental data to the de-
181 termination of these three parameters per function.
182 In all the resistivity calculations the $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ De-
183 bye’s temperature ($\theta_D = 490$ K) [3] was used.

184 In Fig. 1, we show the experimental phonon
185 density of states, $F(\varpi)$, associated to Ni and B
186 lattice vibrations as obtained from Ref. [3]. After
187 the above described modeling process one gets the
188 electron–phonon spectral functions $\alpha^2 F(\varpi; x)$ de-
189 fined in Eq. (8), and shown in Fig. 2a–c. From these
190 one may calculate the electron–phonon strength:

$$\lambda(x) = 2 \int_0^\infty d\varpi \cdot \frac{\alpha^2 F(\varpi; x)}{\varpi} \quad (9)$$

192 This is one essential quantity in the Allen–Dynes
193 formula to estimate the superconducting critical

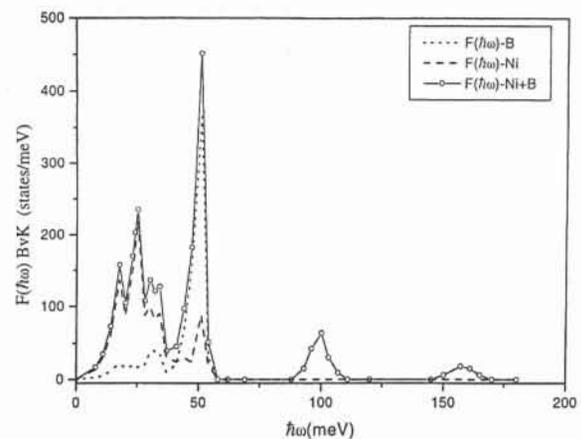


Fig. 1. True phonon density of states associated to Ni and B lattice vibrations as obtained from BvK simulation.

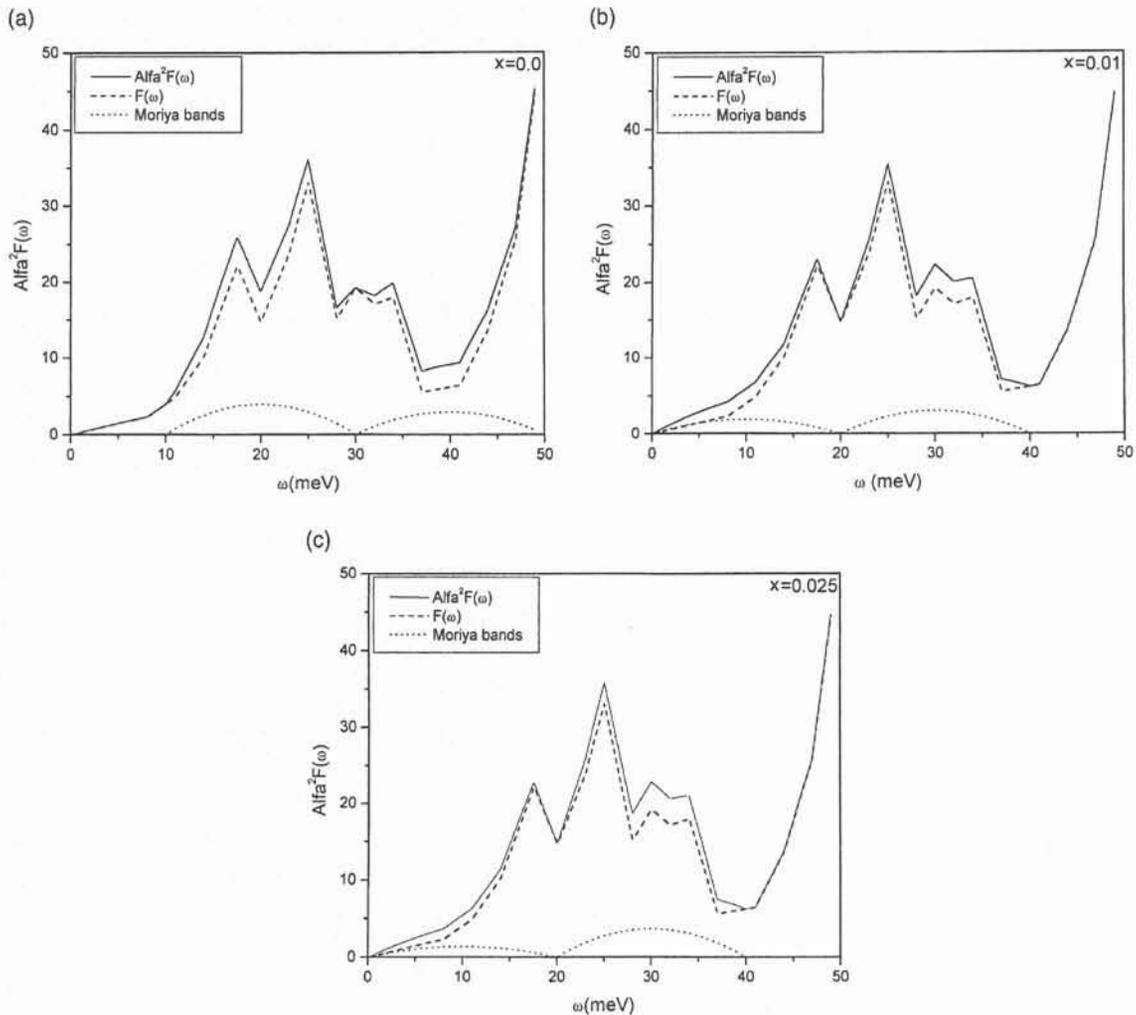


Fig. 2. (a) $\alpha^2 F(\omega)$ as obtained from the model to pure compound resistivity, (b) $\alpha^2 F(\omega)$ as obtained from the model for $x = 0.01$ compound and (c) $\alpha^2 F(\omega)$ as obtained from the model for $x = 0.025$ compound.

194 temperature $T_c(x)$ [7] in terms of the impurity
 195 concentration [9].

196 **3. Experimental**

197 The samples were prepared by arc melting,
 198 starting from high purity elements (Ni, B, C, Y and
 199 Mn with 3N or better). Adequate amounts of the
 200 constituents were melted in a total mass of 5.5 g, in
 201 an arc-furnace with argon atmosphere and a Ti
 202 getter. We repeated five times the arc process to

ensure the maximum homogeneity. Subsequently
 the ingots were annealed in a vacuum at 1100 °C
 for five days, in quartz tubes, protected by Ta foils.
 The samples were slowly cooled (134.4 K/h) up to
 room temperature. The weight losses during melt-
 ing process were less than 1%. The samples used to
 measure the resistivity were extracted by a wire
 spark erosion technique from the thermally treated
 ingots, and the adopted form was as a slab. The
 room temperature X-ray powder diffraction anal-
 ysis using FULLPROF software showed a single
 phase and a very small quantity ($\leq 5\%$) of a spu-
 203
 204
 205
 206
 207
 208
 209
 210
 211
 212
 213
 214

215 rious phase in all compounds. The measured lattice
 216 parameters were obtained using the FULLPROF
 217 software, and the $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ lattice parameter is in
 218 quite good agreement with literature. The resistiv-
 219 ity measurements from 4.2 to 300 K were done
 220 using an usual AC lock-in technique, with resolu-
 221 tion better than one part in 10^4 . Temperatures were
 222 determined by a calibrated germanium resistance
 223 thermometer (Lake Shore Cryotronics, Inc.) with
 224 accuracy of 0.01 K. The temperature stability was
 225 obtained using a Oxford-ITC-502 temperature
 226 controller. Below 100 K the temperature was sta-
 227 bilized within the following limits: 0.02 K below
 228 100 and 0.05 K between 100 and 300 K.

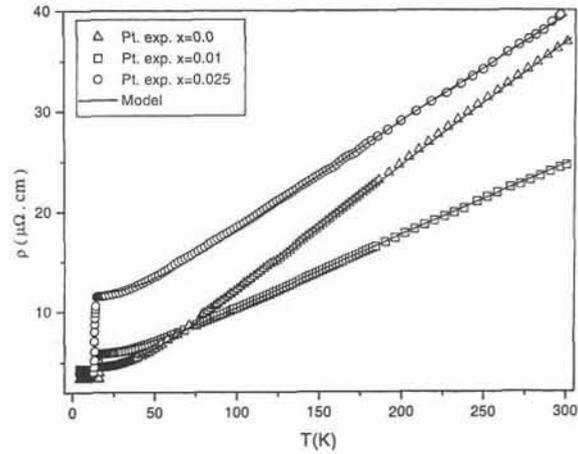


Fig. 3. Results for the resistivity versus temperature.

229 **4. Results and discussion**

230 A good evidence of the sample's quality was
 231 given by the small width (≤ 1 K) of the resistivity
 232 jump at the superconductive transition. The criti-
 233 cal temperatures measured are: $T_c = 16.18$ K for
 234 $x = 0$; $T_c = 15.48$ K for $x = 0.01$ and $T_c = 13.29$ K
 235 for $x = 0.025$. The effect of the Mn impurity con-
 236 centration on the assumed residual resistivity
 237 ($\rho_0 = \rho(T^+ \rightarrow T_c)$) is shown on the sequence of the
 238 values obtained: $4.46 \mu\Omega\text{cm}$ for $x = 0$, $5.856 \mu\Omega\text{cm}$
 239 for $x = 0.01$ and $11.55 \mu\Omega\text{cm}$ for $x = 0.025$.

240 In Fig. 1, we reproduce the true phonon density
 241 of states $F(\omega)$ for Ni, B and Ni + B as obtained by
 242 a BvK simulation [3], from which we construct our
 243 model for the electron-phonon spectral function.
 244 In Fig. 2, are presented the results of the procedure
 245 described in Section 2, with which we have ap-
 246 proximately determined $\alpha^2F(\omega)$, using the experi-
 247 mental phonon density of states $F(\omega)$, as obtained
 248 from Ref. [3]. The comparison of the resistivity
 249 modeling process to the experimental data is pre-
 250 sented in Fig. 3. A good description of the resistiv-
 251 ity data was obtained using the experimental
 252 residual resistivity values given above, including
 253 the crossing of the curves $x = 0$ and $x = 0.01$.

254 Let us make some comments about the energy
 255 distribution of the Moriya bands. The pure com-
 256 pound result is shown in Fig. 2a; the introduction
 257 of two Moriya bands produced a quite good de-
 258 scription of the experimental resistivity data as
 259 shown in Fig. 3. It should be noted that the pure

compound exhibits the larger slope as compared to
 finite x values. To describe the presence of Mn in
 the compounds, a displacement of the Moriya
 band to lower energies and a decreasing of its
 weight for higher spectral energies was necessary.
 So, the presence of Mn, increases the weight of the
 low energy spectral modes.

These results suggest an extension of the BvK
 simulation, including a random distribution of
 impurities in order to compare with our indirect
 results. Clearly neutron diffraction experiments are
 worthwhile for the disordered BvK.

Magnetic susceptibility and magnetization
 measurements have been made [8] and specific heat
 measurements and some calculations of the su-
 perconducting properties are now in progress [9].

276 **References**

[1] P. Ravindram, S. Sankaralingan, R. Asokamani, Phys. Rev. B 52 (1995) 12921. 277
 [2] N. Tralshawala et al., Phys. Rev. B 51 (1995) 3812–3819. 278
 [3] F. Gompf et al., Phys. Rev. B 55 (1997) 9058–9066. 279
 [4] D. Lipp et al., Physica B 284–288 (2000) 1103–1104. 280
 [5] J.M. Ziman, Electrons and Phonons: The Theory of 281
 Transport Phenomena in Solids, Oxford University Press, 282
 New York, 1960. 283
 [6] P.B. Allen, B. Mitrovic, Solid State Phys. 37 (1982) 1. 284
 [7] J.P. Carbotte, Rev. Mod. Phys. 62 (1990) 1027. 285
 [8] F. da Rocha et al., in press. 286
 [9] F. da Rocha et al., in press. 287
 288



ELSEVIER

Physica C 363 (2001) 41–48

PHYSICA C

www.elsevier.com/locate/physc

Magnetic and superconducting properties of $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ borocarbides

F.S. da Rocha^a, G.L.F. Fraga^a, D.E. Brandão^a, A.A. Gomes^{b,*}^a I.F., UFRGS, Porto Alegre, Brazil^b CBPF, R. Xavier Sigaud 150, 22290-180 Urca, RJ (CEP), Rio de Janeiro, Brazil

Received 29 January 2001; accepted 9 April 2001

Abstract

Magnetic and superconducting properties of $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ borocarbide compounds with $x = 0.0, 0.01, 0.05, 0.10,$ and $0.15,$ have been studied by magnetization and electric resistivity measurements. A paramagnetic behavior has been detected for all ($x \neq 0$) Mn impurity concentrations. Total currents were extracted from hysteresis loops, following Bean's model. Critical magnetic fields (H_{c1}) and superconducting transition temperatures were obtained from magnetization and electric resistivity measurements. The fast decreasing of the transition temperatures, even for non-magnetic transition metal impurities, may indicate borocarbides as good candidates to exhibit a non-s-superconducting order parameter. As expected from electronic band structure calculations, superconductivity may be associated to 3d electron pair formation in these compounds. However, in the case of Mn-impurity, the same 3d electrons are also at the origin of the magnetic moment formation. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 71.20.Lp; 74.25.Fy; 74.25.Ha; 74.60.-w; 74.60.Ec; 74.60.Jg; 74.72.Ny; 74.62.-c; 74.62.Dh

Keywords: Intermetallic compound; Borocarbides; Critical current; Saturation magnetization; Hysteresis loops; Critical fields; Susceptibility; Electric conductivity; Transition temperature variations

1. Introduction

Recently a new series of superconducting intermetallic quaternary borocarbide compounds, following the stoichiometric formula RM_2B_2C , where R is a rare earth, Y, Sc and La atoms, and M is a transition element ($M = Ni, Co$ or Pd), has been discovered. The crystal structure of these materials is a body centered tetragonal one, with (R)C layers alternating with Ni_2B_2 planes. It should be noted that, contrary to classical high T_c superconductors,

band calculations [1,2] show a clear three-dimensional nature in these compounds. The calculated bandwidth in the c direction of the tetragonal structure is of the same order of magnitude as the bandwidth in the xy plane. Some remarks are worthwhile about the origin of the superconductivity in these compounds, where a phononic mechanism is invoked for the formation of the superconducting pairs. The origin of the quite strong electron–phonon coupling has been recently discussed [3]. It was claimed that the shape of the s–p band and its position relative to the 3d band structure are very sensitive to the NiB_4 coordination geometry. As a consequence a quite strong electron–phonon coupling is thus generated.

* Corresponding author.

E-mail address: aguidao@cbpf.br (A.A. Gomes).

These materials, similarly to Laves phases [4], Heusler compounds [5] and A15 materials [6], present the possibility of selective solution of impurities in a given sublattice. In the case of borocarbides this may occur in the Ni_2B_2 layer, replacing Ni atoms by other transition metals. Examples of this are given by alloying effects observed in $\text{R}(\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{B}_2\text{C}$, with $\text{M} = \text{Co}$ [7], (Co,Cu) [8,9], (Ru, Fe, Co) [9–11].

In the present paper this series has been extended to the transition metal impurity $\text{M} = \text{Mn}$. On the contrary to the above mentioned transitional metal impurities, on which no magnetic moment is detected, magnetization measurements on $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ show magnetic moment formation in these compounds.

2. Remarks on superconductivity and moment formation

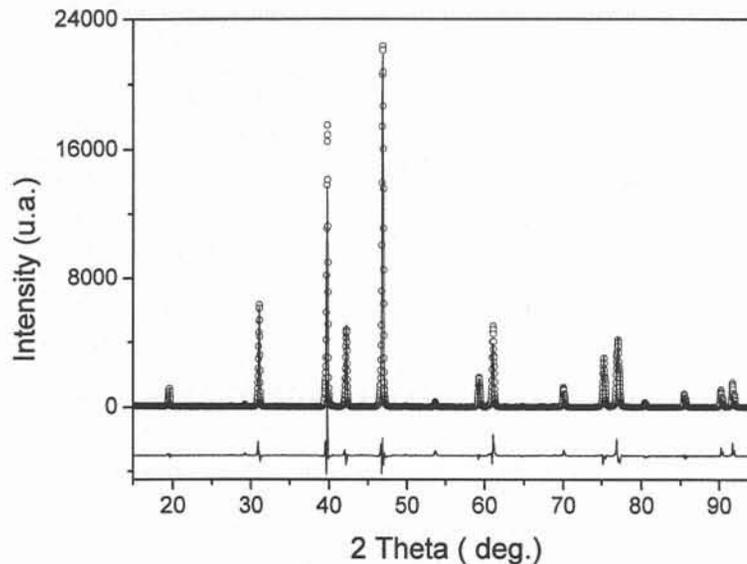
Several remarks have to be made to describe situations where the same 3d electrons are responsible for both local moment formation and superconductivity. Local moment formation of Mn impurities should be described by the classical Wolff–Clogston model [12]. As previously discussed [13–15], the involved electronic parameters describing the structure of borocarbides $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ are the dispersion relations ϵ_k^{3d} , ϵ_k^{nd} and the intersublattice coupling Γ ; the 3d band is intimately connected to moment formation and superconducting properties. The question of moment formation is contained in the Wolff–Clogston model for the dilute limit or its extension via the CPA approximation for larger concentrations. Up to here no trace of superconducting properties has been mentioned. The next step of the description consists in using Gorkov's [16–18] theory to describe these properties, where an attractive interaction exists between the same 3d electrons involved in moment formation. Note that these points are classical quantum mechanical descriptions for the existence and definition of the magnetic moments, as in an usual impurity problem. The role of local moments in destructing Cooper pairs has been clearly set up by Abrikosov–Gorkov's theory for stable magnetic moments, as build

up of 4f states orthogonal to the superconducting states. In the present case we are faced to a situation of non-atomic local magnetic moments and at this point we have to consider this self-consistency problem. It is thus required an extension of Abrikosov–Gorkov theory to include these impurities and their effect in the magnetic response of the superconductor. To describe the complete observed magnetic effects below the superconducting transition temperature, it is necessary to consider the superconducting current effect. Minimization procedures of the Gibbs free energy as constructed from the Landau–Lifshitz theory do not in general explicitate how electronic effects must be included in the order parameter coefficients α and β . Such an extended theory remains to be made and adapted to the $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ borocarbide superconducting compounds. As a first comment let us recall that the considered systems are quite different from the Chevrel's phase, characterized by the fact that the superconducting electrons are quite distinct from those responsible for the magnetic moment formation.

3. Experimental results

3.1. Sample preparation and characterization

Starting from high purity elements (Ni, B, C, Y and Mn with 3N or better) $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ compounds were prepared by arc melting, with $x = 0.0, 0.01, 0.05, 0.10$ and 0.15 . Adequate amounts of the constituents were melted in a total mass of 5.5 g, in an arc-furnace with argon atmosphere and a Ti together. We repeated five times the arc process to ensure the maximum homogeneity. Subsequently the ingots were annealed in a vacuum at 1100°C for five days, in quartz tubes, protected by Ta foils. The samples were slowly cooled (130 K/h) up to room temperature. The weight losses during melting process were around 1%. The samples to be used in magnetization and resistivity measurements have been spark cut in spherical and prismatic shapes, respectively. The room temperature X-ray powder diffraction analysis using FULLPROF software showed a single phase and a very small quantity

Fig. 1. X-ray data and FULLPROF fit for $x = 0.01$.

($\leq 5\%$) of a spurious phase in all compounds (see Fig. 1). The measured lattice parameters were obtained using the FULLPROF software, and the $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ lattice parameters are in quite good agreement with literature, and are shown in Table 1.

3.2. Resistive measurements of the critical temperatures

In this section results of low temperature electric resistivity measurements are presented. The classical AC four point method was used and the results are shown in Fig. 2. The resistive critical temperatures for the different Mn contents are presented in Table 1. These temperatures were

Table 1

Lattice parameters a , c (\AA), critical temperatures T_c (K), magnetic moments μ (μ_B/Mn) and critical magnetic fields H_{c1} (Oe) at $T = 0$

x	a	c	T_c	μ	$H_{c1}(0)$
0.0	3.5271	10.5428	16.18	0.00	224.4
0.01	3.5266	10.5449	15.48	0.40	167.3
0.05	3.5272	10.5477	12.70	0.68	96.7
0.10	3.5264	10.5525	8.70	1.16	–
0.15	3.5275	10.5605	5.70	0.69	–

obtained using the derivative of the resistivity data; the error bar has been estimated from the width of the derivative peak. The so obtained results for the critical temperatures, as a function of impurity concentration, are shown in Fig. 3, together with the critical temperature variation as a function of impurity concentration for $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ compounds with $\text{M} = \text{Fe}$ [19], Co and Cu [20] and $(\text{Y}_{1-x}\text{A}_x)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ with $\text{A} = \text{Ho}$ and Lu [21,22]. A quite remarkable fact is that in the case of compounds with Fe or Co impurities no magnetic moment is detected and a very strong pair breaking effect is present. Quite recently, theoretical studies have been published for the role of non-magnetic impurities on the critical temperature change for non-s-superconducting order parameter materials [23]. For these cases, and contrary to the s-like ones, non-magnetic impurities introduce a quite large decrease of the T_c . These experimental results indicate borocarbides as good candidates to exhibit non-s-order parameters [24]. Alternative and more classical BCS interpretation for these impurity effects for Fe , Co and Cu are attributed to the impurity induced changes in the density of states at the Fermi level. Another situation is provided by impurities replacing Y atoms as in the case of non-magnetic Lu atoms or magnetic rare

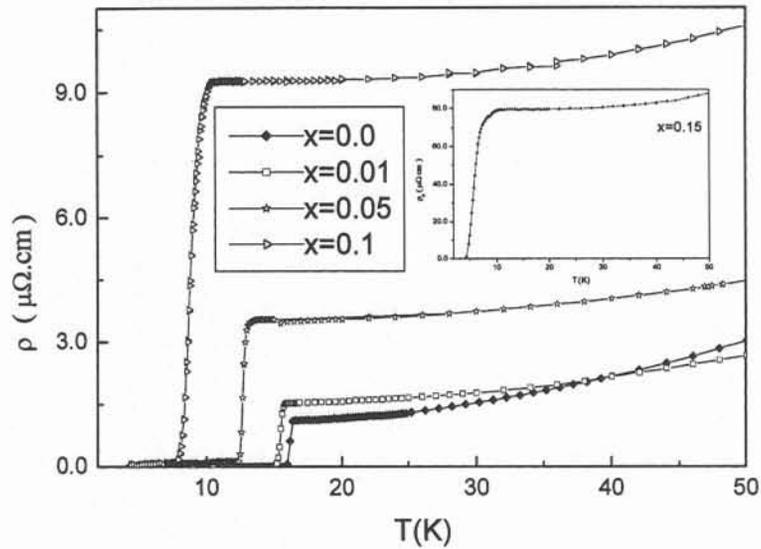


Fig. 2. Low temperature resistivity data for $x = 0.0, 0.01, 0.05$ and 0.10 in the inset the resistivity data for $x = 0.15$.

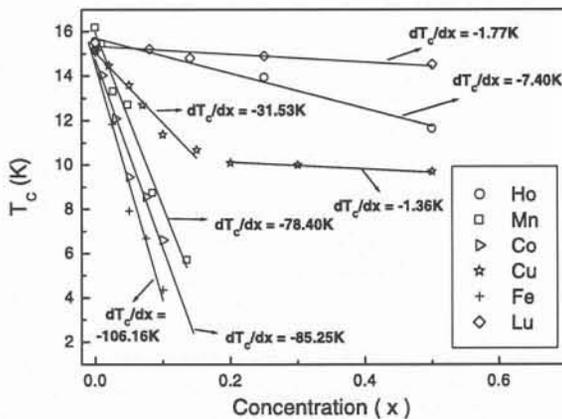


Fig. 3. Critical temperatures as a function of impurity concentration of Mn, Fe, Co, Cu at Ni sites and of Lu and Ho at the Y site.

earths, like Ho. The decrease of the critical temperature in the case of magnetic rare earth impurities is much slower as compared to impurities replacing Ni atoms. A possible interpretation is that the superconducting pairs are mainly of 3d character and the impurity scattering is mediated only by the intersublattice tunneling. Finally the case of Lu is associated to electron-phonon

changes. These facts show the interest of Mn impurities in these borocarbides, because although having a small magnetic moment, its pair breaking capacity is weaker than that of Co and Fe transition metals with zero magnetic moment.

3.3. Susceptibility measurements

Susceptibility DC measurements were performed using the SQUID technique (MPMS XL – Magnetic Properties Measurement System – Quantum Design, model 2000). The measurements were made in the temperature range of 4.2–25 K, with applied magnetic field of 20 Oe for all the samples. The results of the usual procedures of zero field cooled (ZFC) and field cooled (FC) are shown in Fig. 4. All these measurements were performed on spherically shaped samples of about 4 mm diameter. In Fig. 4 one sees, also, the decreasing value of the superconducting transition temperature for increasing Mn concentration. The FC curves show the usual remanent behavior. Clearly the $x = 0.15$ compound exhibits the larger amount of flux pinning. Above the superconducting temperature, the magnetization increases with the manganese concentration.

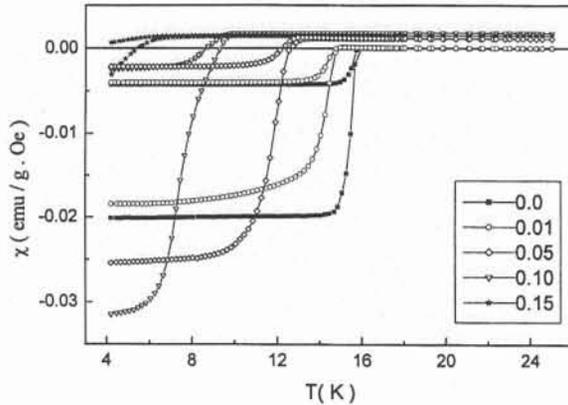


Fig. 4. Susceptibility measurements for all the samples, performed at 20 Oe and for temperatures from 4.2 to 25 K.

3.4. Hysteresis loops

Isothermal magnetization curves (4.2 K) for applied fields up to 5 T were measured for all the samples; results for the $x = 0.0, 0.05,$ and 0.10 are presented in Figs. 5–7, respectively. In Fig. 5, for $x = 0.0$, the temperature effects on the hysteresis loops for $T = 4.2$ and 10.0 K may be observed. As expected, magnetization curves go to zero for large applied fields, and for higher temperatures, the hysteresis loops tend to close around zero field. In Fig. 6 is presented the hysteresis curve for $x = 0.05$ and $T = 4.2$ K, which tends to saturate to a finite magnetization for fields around 5 T, thus reflecting

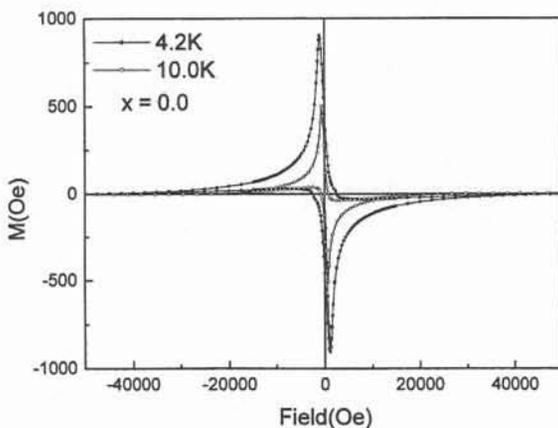


Fig. 5. Experimental magnetization for $x = 0.0$ and temperatures $T = 4.2$ K and $T = 10.0$ K.

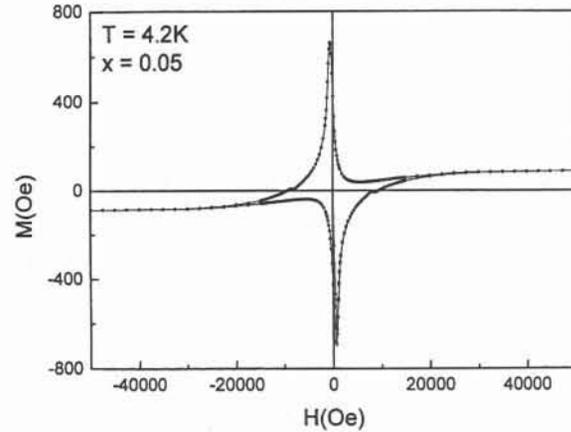


Fig. 6. Experimental magnetization for $x = 0.05$.

the existence of the Mn magnetic moment. In Fig. 7 it is presented for comparison with Fig. 6, the hysteresis curve for $x = 0.10$, again at $T = 4.2$ K, which tends to saturate with a larger magnetization value for still higher applied fields. In the first inset of this figure it is shown a zoom of the loop, with an adequate scale for fields around zero. In the second one it is shown the magnetization for temperatures larger than T_c . The interest of these figures is that one observes magnetizations of two origins, namely, the supercurrents and the impurity magnetic moments. From these high field results the values for the Mn magnetic moment have been extracted, which are presented in Table 1.

3.5. Critical magnetic fields

The method adopted by Ghosh et al. [25] was applied to extract the lower critical field (H_{c1}) from isothermal magnetization data, for the samples $x = 0.0, 0.01,$ and 0.05 , for a series of temperatures between 4.2 K and the resistive critical temperature. The applied magnetic fields varied between 0 and 1100 Oe; results for $x = 0.0$ are shown in Fig. 8; where the well known 45° decrease of the magnetisation (Meissner effect) may be observed. Critical field values (H_{c1}), as a function of temperature, are presented in Fig. 9, for $0.0 \leq x \leq 0.05$. In this figure, it is shown, also, a fit of the experimental data to the expression $H_{c1} = H_{c1}(0)[1 - (T/T_c)^2]$, from which the values of $H_{c1}(0)$ were

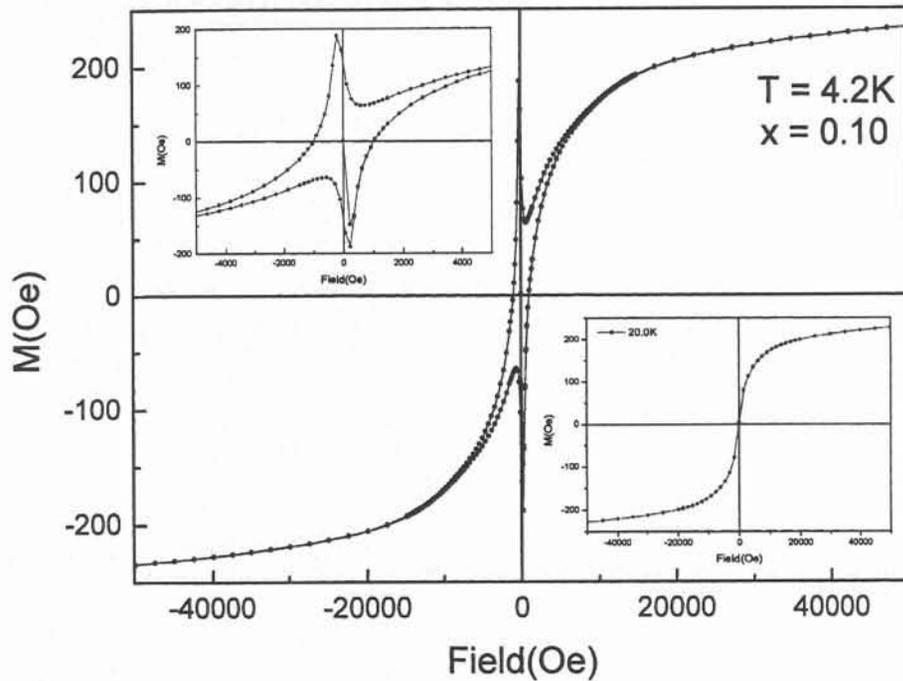


Fig. 7. Experimental magnetization for $x = 0.10$. The upper inset indicates details of the hysteresis for small fields; the lower inset shows the magnetization curve for temperature higher than T_c (20 K).

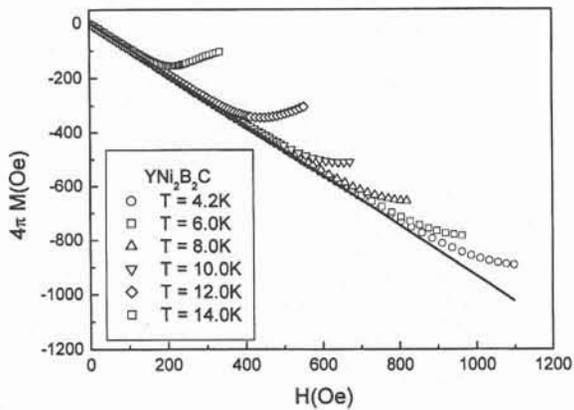


Fig. 8. Isothermal magnetization in Oe for increasing temperatures ($T = 4.2, 6, 8, 10, 12$ and 14 K); the adopted applied field ranges from 0 to 1100 Oe.

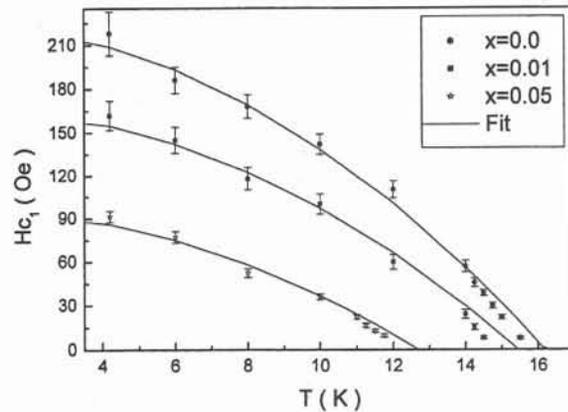


Fig. 9. Critical field H_{c1} as a function of temperature for the samples $x = 0.0, 0.01, 0.05$.

extracted (see Table 1), by using T_c values as obtained from resistivity measurements. Close to T_c one observes systematic deviations of the experi-

mental data from the smooth fit curves, that reflect the existence of proximity effects, ensuring flux penetration in the inter grain region.

3.6. Critical currents

The critical currents were extracted using the Bean model as applied to the magnetization data.

The classical Bean model [26] enables us to connect the measured hysteresis loops to the currents in the superconductor. For that, one uses $J_c = (5\Delta M(H)/2\pi R)$, where R is the radius of the spherical sample and $\Delta M(H) = M^+ - M^-$, where the magnetizations M^+ and M^- are associated to increasing and decreasing fields, respectively. The data from the hysteresis curves described here, were obtained taking into account the corrections on H values associated to demagnetizing fields, which for spherical samples, could be adequately estimated.

In Fig. 10, the total current curves as a function of the applied field, are presented for x up to 0.10. For finite Mn concentration values, the total current includes also the amperian contributions due to the existence of magnetic moments. The observed inversion in the total currents strength for $x = 0.0$ and $x = 0.01$ may be associated to the interplay between pinning effects, amperian currents and pair breaking. The behavior, for higher concentration compounds, is as expected.

3.7. Conclusions and discussion

The main characteristic of the compounds experimentally studied here is to present the peculiar

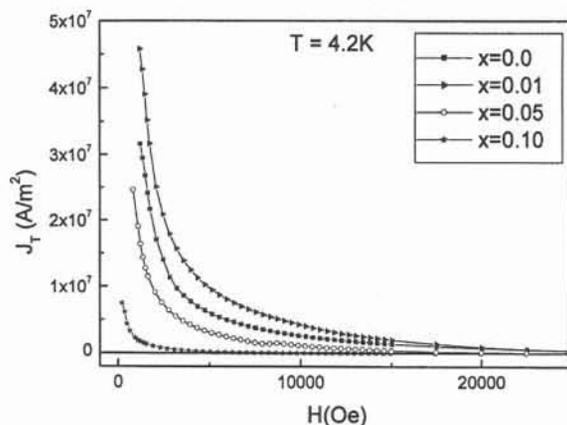


Fig. 10. Total currents J_T , as a function of the magnetic field, for $x = 0.0, 0.01, 0.05$ and 0.10 .

aspect of superconductivity coexisting with local impurity magnetic moments. The point to realize is that the magnetic moments are associated to the transition metal impurities and are quite similar to the situation first described by Wolff–Clogston: 3d itinerant electrons producing localized magnetic moments. A distinct situation is provided by magnetic superconductors having rare earth atoms inside. This is a classically studied situation in Chevrel phases and more recently, by doping Y borocarbides with rare earths. In this last situation, the superconducting states are very different from those responsible for 4f magnetic moment formation.

In the present case, the same electrons responsible for superconductivity are expected also to be at the origin of the Mn magnetic moments formation, which may attain $1.16\mu_B$ per impurity atom. Another peculiar situation is provided by different transition metal impurities like Fe and Co, which do not show any trace of magnetic moment, but exhibit a strong effect in decreasing the value of the superconducting T_c . Also, although Mn has a larger atomic number difference respect to Ni, ΔZ (3) than Co, ΔZ (1) and Fe, ΔZ (2), the change in T_c is still larger for these two non-magnetic impurities. In Fig. 3 one may compare that sort of behavior with the one provided by Ho impurities substituting Y in the borocarbides. In this case the impurity induced change in T_c is quite small, because the pair breaking moment lies in the almost non-superconducting sublattice, but coupled to the superconducting electrons via inter sublattice hybridization. Also if one replaces Y by a non-magnetic rare earth as Lu one has no pair breaking effects, the weak changes in T_c being associated to impurity induced change in electron–phonon interaction perturbation.

Another troubling characteristic of these compounds is the interpretation of the results for the total current (supercurrents plus amperian currents) as extracted from the hysteresis loops for Mn containing compounds, shown in Fig. 12. Recently, Hampshire [27] discussed superconducting compounds that contain magnetic moments of rare earth like type. These moments strongly contrast to ours, since are classical atomic like moments, their only interaction with supercurrents occurring via

electromagnetic interactions. This observation adds to those previously made about the very specific nature of the magnetic response of Mn impurities moments, which cannot be understood by a Langevin's like description. In fact a non-Langevin/(Brillouin) behavior could be observed on magnetization versus field measurements, for temperatures higher than T_c , in agreement with the itinerant electron origin of the impurity magnetic moments.

References

- [1] P. Ravindram, S. Sankaralingan, R. Asokamani, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 12921.
- [2] M. Divis et al., *Phys. Rev. B* 62 (2000) 6774.
- [3] L.F. Matheiss, T. Siegrist, R.J. Cava, *Solid State Commun.* 91 (1994) 587.
- [4] N.A. de Oliveira, A.A. Gomes, *J. Magn. Magn. Mater.* 114 (1992) 283.
- [5] E. Uhl, R. Sobczak, *Solid State Commun.* 39 (1981) 655.
- [6] J. Sosnowski, T. Mydlarz, *Acta Physica Polonica A* 63 (1983) 455.
- [7] C.C. Huellwarth, P. Klavins, R.N. Shelton, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 2579.
- [8] T.E. Grigereit, J.W. Lynn, Q. Huang, A. Santoro, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2756.
- [9] J.W. Lynn et al., *Phys. Rev. B* 53 (1996) 802.
- [10] L. Bud'ko, M. Elamassalami, M.B. Fontes, J. Mondragon, W. Vanoni, B. Giordanengo, E. Baggio-Saitovitch, *Physica C* 243 (1995) 183.
- [11] E. Grigereit, J.W. Lynn, Q. Huang, A. Santoro, R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2756.
- [12] N. de Oliveira et al., *Phys. Rev. B* 52 (1995) 9137.
- [13] C.M. Granada et al., in preparation.
- [14] N.A. de Oliveira, A.A. Gomes, *J. Magn. Magn. Mater.* 114 (1992) 283.
- [15] C.M. da Silva, D. Brandao, A.A. Gomes, *Physica C* 304 (1998) 73.
- [16] A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov, *Zh. Eksp. Teor.* 39 (1960) 1781.
- [17] G. Kerker, K.H. Bennemann, *Solid State Commun.* 14 (1974) 399.
- [18] A. Weinkauff, J. Zittartz, *Solid State Commun.* 14 (1974) 365.
- [19] T.G. Kumary et al., *Physica C* 291 (1997) 41.
- [20] A.K. Gangopadhyay, A.J. Schuetz, J.S. Schilling, *Physica C* 246 (1995) 317.
- [21] K. Eversmann et al., *Physica C* 266 (1996) 27.
- [22] J. Freudenberger et al., *Physica C* 306 (1998) 1.
- [23] A.M. Martin et al., *Phys. Rev. B* 60 (1999) 7523.
- [24] G. Wang, K. Maki, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 6493.
- [25] K. Ghosh et al., *Phys. Rev. B* 52 (1995) 68S.
- [26] C. Bean, *Rev. Mod. Phys.* 12 (1964) 31.
- [27] D.P. Hampshire, *Physica C* 280 (1997) 269.