

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física

**Estudo das Propriedades de
Magnetotransporte nos Sistemas
Magnéticos $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$
e
 $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho)**

Fabiano Mesquita da Rosa

Tese realizada sob a orientação do Dr. Paulo Purreur Neto e do Dr. Luis Gustavo Pereira, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, junho de 2016.

*Este trabalho é dedicado à minha esposa amada Lissandra, à minha mãe
Marleni, ao meu pai Assis e ao meu avô Artur.*

Agradecimentos

Com esse trabalho, encerra-se um ciclo de nove anos de convivência diária no laboratório de Supercondutividade e Magnetismo, que se iniciou na graduação com a iniciação científica. Durante esse período tive o prazer de trabalhar com excelentes profissionais, dentre os quais muitos se tornaram amigos, em um ambiente que incentiva e respeita o livre pensamento. Essa liberdade, fomentada pelo prof. Paulo e demais professores do grupo, torna possível o uso da criatividade para explorar os temas de pesquisa com diferentes pontos de vista, uma habilidade essencial para um pesquisador. Sou grato por ter desfrutado do convívio diário desse grupo de pesquisa.

Agradeço ao professor Paulo Pureur pela oportunidade de realizar esse trabalho, amizade, dedicação, seriedade e paciência com a qual orientou essa Tese.

Agradeço ao professor Gilberto Fraga pela amizade, discussões e colaboração com o estudo de impedância nos boretos de cobalto apresentados nessa Tese.

Agradeço ao professor Jacob Schaf pela amizade, produtivas discussões, entusiasmo científico e conversas nos cafés de final de tarde.

Agradeço aos professores e pesquisadores Marco Boff, Naira Balzaretto, Stanislaw Dubiel, Daniel Batista, Marcos Vasconcelos, Valdemar Viera, Jorge Pimentel, Laura Corredor, Luis Gustavo Pereira, Bárbara Canto, Rosângela Costa, Olivier Isnard e Fábio Dias pela amizade e pelas colaborações em outros projetos. Agradecimento especial ao professor Fábio Dias por intermediar o fornecimento das amostras de ferropnictídeo e ao professor Olivier Isnard pelo fornecimento das amostras de boreto de cobalto usadas nessa Tese.

Agradeço a todos os colegas de grupo: Lucas, Luciano, Lutiene, Moises, Paula, Paola, Graziela, Ramon, Rován e Saulo pela amizade e saudável convivência.

Agradeço aos técnicos Júlio, Otelo e Luiz Antônio pela amizade e pela ajuda com alguns dos equipamentos utilizados no trabalho experimental.

Acima de tudo, agradeço o apoio e a compreensão da minha esposa, mãe e demais

familiares e amigos. Agradeço o incentivo incondicional aos estudos que sempre tive de minha mãe, pai e avô.

Remerciements

Pendant le période de ma Thèse, je suis resté sept mois à Institut Néel pour réaliser une partie de mon travail expérimental. Cette oportunité m'a été proposé par le professeur João Batista Marimon qui collabore depuis longtemps avec le professeur Olivier Isnard. Je suis très reconnaissant envers ces professeurs qui m'ont offert cette opportunité.

Je remercie le professeur Olivier Isnard pour avoir été un super hôte et gentil pendant mon séjour en France. Il a toujours été prêt à discuter de physique et à m'enseigner sa langue et sa culture.

Je remercie Léopold Diop pour la collaboration et pour des échantillons que j'ai étudié pendant ma Thèse.

Je remercie tous les techniciens, ingénieurs, chercheurs de m'avoir aidé pour les manip: Yves Deschanel, Frédéric Gay, Olivier Leynaud, Pierre Lachkar et Eric Mossang. Je remercie également Muriel Boyer pour m'avoir aidé avec les questions administratives.

Je remercie Armelle Poux, Marlon Hneda et Patrícia Loren pour la compagnie et l'amitié, sans aucun doute, je peux dire qu'ils étaient mes frères et soeurs en France.

Je remercie des amis: Cristina, Felipe, Gaëlla, Ilária, José, Julian, Matteo, Margherita, Pauline, Sílvia et Xueying pour les moments agréables qui ont rendu mon séjour en France très bon.

Resumo

O presente estudo apresenta uma investigação experimental sobre as propriedades de magnetotransporte nos compostos $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ com $x = 0, 2,57, 5,16, 9,27$ e $14,7$ at % de Mn. Este sistemas apresentam ordem antiferromagnética do tipo onda de densidade de spin (Spin Density Wave - SDW). Em baixas concentrações de Mn, a transição magnética é acompanhada de uma transição estrutural do estado tetragonal e paramagnético de alta temperatura para um estado ortorrômbico e magneticamente ordenado de baixas temperaturas. Os resultados de magnetorresistência mostram efeitos de condução por duas bandas (elétrons e lacunas). Observa-se também efeitos do mecanismo de supressão da desordem de spin induzida pelo campo magnético aplicado. As medidas de resistividade Hall mostram que a contribuição Hall anômala está presente e domina em todo o regime magneticamente ordenado. O mecanismo de espalhamento por impurezas magnéticas, skew-scattering, é o principal responsável pela contribuição anômala ao efeito Hall.

Outro objeto de estudo desta Tese é a família de compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho). O ordenamento magnético observado nestes compostos depende do átomo de terra rara presente. No composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ ocorre uma ordem do tipo ferromagnética ($T_C \approx 148$ K). Entretanto, os compostos $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ e $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ apresentam um estado do tipo ferrimagnético ($T_C \approx 160$ K e 144 K, respectivamente), com uma temperatura de compensação em torno de 50 K. Resultados de magnetização, calor específico, efeito magnetocalórico, resistividade, magnetorresistência e efeito Hall são apresentados e discutidos. Os resultados de resistividade e magnetorresistência indicam que a condução elétrica é polarizada em spin. A magnetorresistência é fortemente positiva em baixas temperaturas e revela efeitos de mistura das correntes dependentes de spin. Nas medidas de efeito Hall evidenciou-se a presença de bandas de elétrons e lacunas. O mecanismo de skew-scattering é a contribuição mais importante ao termo anômalo da resistividade Hall destes sistemas. Contudo, uma segunda contribuição ao efeito Hall anômalo deve ser considerada. Essa contribuição é relacionada ao efeito de quiralidade originada por canting na sub-rede de Co. Índícios da presença de frustração também são percebidos nos resultados de magnetização, magnetorresistência, efeito magnetocalórico e impedância elétrica. Neste último, também se observa o efeito Hopking nas vizinhanças da temperatura de ordem magnética.

Abstract

This work presents an experimental investigation on the magnetotransport properties of the compounds $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$, with $x = 0, 2,57, 5,16, 9,27$ e $14,7$ at % Mn. These compounds exhibit Spin Density Wave (SDW) antiferromagnetic ordering. In low Mn concentration, a structural transition from a high-temperature paramagnetic and tetragonal phase to a low-temperature antiferromagnetic and orthorhombic phase is observed. The magnetoresistance results show contributions from the conduction by two bands (electrons and holes) and from the suppression of spin disorder induced by the applied magnetic field. Hall resistivity measurements shows that the anomalous contribution is dominant in the magnetically ordered phase. The asymmetric scattering mechanism by magnetic impurities, known as skew scattering, is responsible for the anomalous contribution to the Hall effect in the $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ system.

Magnetotransport studies, as well as magnetization, specific heat and magnetocaloric effect experiments were performed in the compounds $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ and Ho). The magnetic ordering observed in these systems depends on the rare-earth atom. In the compound $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, a ferromagnetic type ordering is observed ($T_C \approx 148$ K). The compounds $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ and $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ show a magnetic order of ferrimagnetic type ($T_C \approx 160$ K e 144 K, respectively), with a compensation temperature around 50 K. The resistivity and magnetoresistance results indicate that the current is spin polarized. Hall resistivity measurements are consistent with two-band conduction (electrons and holes). The skew scattering mechanism is the most relevant contribution to the anomalous Hall resistivity in these compounds. However, a second anomalous contribution to the anomalous Hall effect must be considered. This term is due to canting of the Co moments that originates a chiral mechanism. Evidences of frustration are also present in the results of magnetization, magnetoresistance, magnetocaloric effect and electrical impedance. In the last, one also observes the occurrence of the Hopkinson effect around T_C .

Sumário

1	Propriedades de Transporte Eletrônico em Sistemas Magnéticos	4
1.1	Condutividade Elétrica em Metais e Não Metais	4
1.1.1	Modelo de Duas Bandas	5
1.1.2	Ativação Térmica	6
1.1.3	Condução Elétrica Através de Estados Localizados	6
1.2	Transporte Elétrico Dependente de Orientação de Spin	7
1.2.1	Resistividade em Metais Magnéticos	7
1.2.2	Bandas Eletrônicas Polarizadas em Spin	8
1.2.3	Modelo de Duas Correntes Dependentes de Spin	9
1.2.3.1	Modelo de Mott	9
1.2.3.2	Termo de Mistura de Spin	10
1.2.3.2.1	Previsões do Modelo de Campbell e Fert	11
1.3	Propriedades de Magnetotransporte	12
1.3.1	Efeito Hall	12
1.3.1.1	Efeito Hall em Metais	12
1.3.1.2	Efeito Hall em Metais Magnéticos	13
1.3.2	Magnetorresistência	16
1.3.2.1	Magnetorresistência em Metais	16
1.3.2.2	Magnetorresistência em Metais Magnéticos	17
1.3.2.2.1	Anisotropia Espontânea da Resistividade	18
1.4	Condutividade Elétrica em Corrente Alternada	20
1.4.1	Propagação de uma Onda Eletromagnética Dentro da Matéria	20
1.4.2	Conservação da Energia na Interação Onda-Matéria	22
1.4.3	Impedância Elétrica	22
1.4.4	Influência da Geometria do Condutor na Impedância Elétrica	23
1.4.4.1	Expansão para Baixas Frequências	24
1.4.4.2	Expansão para Altas Frequências	25

2	Métodos Experimentais	26
2.1	Magnetometria	26
2.1.1	Magnetômetro SQUID	26
2.1.1.1	Preparação das Amostras	29
2.1.1.2	Procedimento de Medida	29
2.1.2	Magnetômetro BS2	30
2.1.2.1	Preparação das Amostras	31
2.1.2.2	Procedimento de Medida	32
2.2	Transporte Eletrônico	32
2.2.1	Plataforma PPMS	32
2.2.1.1	Preparação das Amostras	34
2.2.1.2	Procedimento de Medida	35
2.2.2	Impedanciometria	35
2.2.3	Procedimento de Medida	38
3	Materiais	39
3.1	Compostos BaFe_2As_2 dopados com Mn	39
3.1.1	Família de Compostos ATM_2X_2	39
3.1.1.1	Sistemas BaTM_2As_2 (TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu)	39
3.1.1.1.1	Propriedades da Estrutura Cristalina	39
3.1.1.1.2	Estrutura de Bandas Eletrônicas	41
3.1.1.1.3	Propriedades Magnéticas e Elétricas	43
3.1.1.2	Doping no ferropnictídeo BaFe_2As_2	47
3.1.2	Fabricação das Amostras	50
3.2	Compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ com R = Y, Gd e Ho	51
3.2.1	Família de Compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$	51
3.2.1.1	Propriedades da Estrutura Cristalina	51
3.2.1.2	Propriedades Magnéticas e Elétricas	55
3.2.1.3	Densidade de Estados Eletrônicos	59
3.2.2	Fabricação das Amostras	60
4	Compostos Intermetálicos BaFe_2As_2 dopado com Mn	62
4.1	Resistividade Elétrica	62
4.1.1	Resultados	62
4.1.2	Análise qualitativa	64
4.2	Magnetorresistência	66
4.3	Efeito Hall	70
4.3.1	Resistividade de Hall	70

4.3.2	Coeficiente Hall Total	72
4.3.3	Efeito Hall Anômalo e Resistividade	75
5	Compostos Intermetálicos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho)	78
5.1	Magnetização nos Boretos de Cobalto	78
5.1.1	Composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	78
5.1.2	Composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$	81
5.1.3	Composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$	83
5.2	Resistividade, Calor Específico e Efeito Magnetocalórico	86
5.2.1	Composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	86
5.2.1.1	Resistividade	86
5.2.1.1.1	Contribuição Resistiva Devido à Interação Elétron-Fônon	86
5.2.1.1.2	Contribuição Resistiva Devido à Desordem de Spin	88
5.2.1.2	Calor Específico	88
5.2.1.3	Efeito Magnetocalórico	90
5.2.2	Composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$	90
5.2.2.1	Resistividade	90
5.2.2.1.1	Contribuição Resistiva Devido à Interação Elétron-Fônon	91
5.2.2.1.2	Contribuição Resistiva Devido à Desordem de Spin	93
5.2.2.2	Calor Específico	93
5.2.2.3	Efeito Magnetocalórico	95
5.2.3	Composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$	95
5.2.3.1	Resistividade	95
5.2.3.2	Calor Específico	98
5.2.3.3	Efeito Magnetocalórico	98
5.3	Sumário das Análises dos Resultados de M , ρ , C_p e EMC	99
5.4	Magnetorresistência nos Boretos de Cobalto	101
5.4.1	Composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	101
5.4.2	Composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$	106
5.4.3	Composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$	109
5.4.4	Regime de Baixos Campos - (AER)	111
5.4.5	Regime de Altos Campos - (AMR)	113
5.4.5.1	$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	113
5.4.5.2	$\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$	114
5.5	Efeito Hall nos Boretos de Cobalto	116
5.5.1	Composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	116
5.5.1.1	Resistividade de Hall	116
5.5.1.2	Coeficiente Hall Total	118

5.5.1.3	Obtenção do Coeficiente de Hall Ordinário	119
5.5.1.4	Obtenção do Coeficiente de Hall Anômalo	122
5.5.2	Composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$	124
5.5.2.1	Resistividade de Hall	124
5.5.2.2	Coeficiente de Hall Total	125
5.5.2.3	Obtenção do Coeficiente de Hall Ordinário	127
5.5.2.4	Obtenção do Coeficiente de Hall Anômalo	130
5.5.3	Composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$	132
5.5.3.1	Resistividade Hall	132
5.5.3.2	Coeficiente de Hall Total	133
5.5.3.3	Obtenção do Coeficiente de Hall Ordinário	135
5.5.3.4	Obtenção do Coeficiente de Hall Anômalo	136
5.6	Impedanciometria nos Boretos de Cobalto	139
5.6.1	Composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	139
5.6.2	Composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$	141
5.6.3	Composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$	143
5.6.4	Sumário das Medidas de Impedância	145
Considerações Finais		147
A Impedância Elétrica - Geometria Cilíndrica		152
B Campo Desmagnetizante e Coeficientes Hall		155
C Composto $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ (χ e ρ)		157
D Medidas Magnéticas em Função do Campo Aplicado - $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$		159
D.1	$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$	159
D.2	$\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$	160
D.3	$\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$	161
Referências		162

Introdução

Compostos intermetálicos ternários têm atraído a atenção da comunidade científica há várias décadas [1][2][3]. Uma das motivações para o estudo de tais compostos está no fato de eles, muitas vezes, apresentam propriedades físicas distintas de seus elementos constituintes e de suas ligas binárias. Um exemplo clássico é o sistema Cu_2MnAl [4], pertencente à família de compostos do tipo Heusler, o qual apresenta um ordenamento ferromagnético, embora os sólidos elementares Cu, Mn e Al não tenham fases ferromagnéticas.

Uma grande quantidade de compostos ternários intermetálicos cristalizam com estrutura do tipo ThCr_2Si_2 [5]. A estrutura cristalina desse composto, usada para caracterizar esse grupo, foi estudada pela primeira vez por Ban e Sikirica [6] em 1963. Estes autores determinaram que a estrutura cristalina do ThCr_2Si_2 é tetragonal, pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$. Os compostos desse grupo têm despertado grande interesse da comunidade da matéria condensada devido à variedade de suas propriedades físicas. Pode-se encontrar, por exemplo, supercondutores ($\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [7] e LaPt_2Si_2 [8]), semicondutores ferromagnéticos ($(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ [9]), isolantes antiferromagnéticos (BaMn_2As_2 [10]), metais diamagnéticos (BaCu_2As_2 [11]) e metais com forte correlação eletrônica (BaCo_2As_2 [12]). Outra propriedade física interessante foi encontrada recentemente por Jin e col. [13] no sistema $\text{SrCo}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)_2$, no qual um ferromagnetismo de ponto crítico quântico é induzido pela quebra das ligações de dímero Ge-Ge entre os planos atômicos Co-Ge.

Como exemplificado acima, os compostos intermetálicos integrantes desse grupo mostram variadas propriedades eletrônicas. Porém, dois tipos de materiais apresentam maior interesse tecnológico: supercondutores e semicondutores. Além disso, há a expectativa de que os compostos nos quais o comportamento semicondutor e propriedades magnéticas estejam simultaneamente presentes possam interessar ao desenvolvimento de dispositivos de spintrônica.

Embora se conheça esse grupo de compostos intermetálicos há várias décadas [14], recentemente o interesse por eles foi renovado e impulsionado pela descoberta de supercondutividade nos ferropnictídeos do tipo $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ou $\text{BaFe}_{1-x}\text{B}_x\text{As}_2$ onde $\text{A} = \text{K}$ e Rb e $\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}$ e Pd [15]. O ineditismo desta descoberta reside no fato de que os referidos compostos possuem elevada concentração de Fe, átomo que, em geral, está

presente na composição de sistemas ordenados magneticamente. Este fato também motivou pesquisas em sistemas que não apresentam o fenômeno da supercondutividade, mas são pertencentes à mesma família estrutural [9][10][12]. Tais estudos tanto auxiliam no entendimento do estabelecimento do estado supercondutor nos ferropnictídeos 122 quanto promovem descobertas no contexto da interação entre supercondutividade e magnetismo.

A pesquisa relacionada a compostos ternários contendo terras raras também têm desempenhado um importante papel no entendimento de diversos fenômenos, como: ordens magnéticas complexas, ímãs permanentes, supercondutividade, efeito Kondo, férmions pesados e outros [1][2].

O aperfeiçoamento e desenvolvimento de novos materiais para uso tecnológico como, por exemplo, os ímãs permanentes, recai inevitavelmente na necessidade de compreensão da física em escala microscópica [1]. Em última análise, essa compreensão envolve a investigação das interações entre os átomos de terras raras com os demais constituintes do composto e dos mecanismos que produzem anisotropia magnética. Nesse sentido, na década de 80, intensificou-se os estudos das propriedades magnéticas na família de compostos intermetálicos $\text{RTM}_{12}\text{B}_6$ (R = terra rara e TM = Fe e Co) [1][16], com o objetivo de se obter uma melhor compreensão das interações R-TM, R-R e TM-TM. Tais compostos apresentam baixa temperatura de transição magnética ($T_C \approx 150$ K), impossibilitando sua utilização na fabricação de ímãs permanentes. No entanto, o baixo valor de T_C facilita a pesquisa fundamental do magnetismo que neles se estabelece. Ademais, aplicações na tecnologia espacial ou em sistemas criogênicos também podem justificar o estudo fundamental em tais sistemas.

O presente estudo investiga as propriedades de magnetotransporte do sistema $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ (com $x = 0, 2,57, 5,16, 9,27$ e $14,7$ at % Mn) e do sistema $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho). A investigação tem como foco identificar as contribuições ordinária e anômala à magnetorresistência e ao efeito Hall em largas faixas de temperatura (2 K a 300 K) e de campos magnéticos aplicados (0 a 9 T). A identificação experimental da contribuição anômala e a discussão sobre suas possíveis origens tem especial interesse, dado que os ordenamentos magnéticos que se desenvolvem nos dois sistemas em estudo tem características peculiares. Enquanto no sistema $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ o ordenamento é do tipo onda de densidade de spin, com diluição de momentos magnéticos localizados representados pelo Mn, no sistema $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$, desenvolve-se um ordenamento ferromagnético ($\text{R} = \text{Y}$) ou ferrimagnético ($\text{R} = \text{Gd}$ ou Ho) em que efeitos de *canting* são relevantes. No caso dos ferrimagnetos, o acoplamento global de sub-rede dos terras raras é anti-paralelo ao da rede de Co, dando origem ao fenômeno de compensação magnética.

Discute-se também os mecanismos de espalhamento eletrônico que dominam a resistividade elétrica na faixa de temperaturas entre 2 K e 325 K tanto nos ferropnictídeos quanto nos boretos de cobalto. Estudos das propriedades magnéticas, de calor específico, efeito

magnetocalórico e impedância elétrica também foram realizados nos compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho).

Esta Tese está dividida em cinco capítulos assim denominados: capítulo 1 - Propriedade de Transporte Eletrônico em Sistemas Magnéticos; capítulo 2 - Métodos Experimentais; capítulo 3 - Materiais; capítulo 4 - Compostos intermetálicos BaFe_2As_2 dopado com Mn; capítulo 5 - Compostos Intermetálicos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho). No primeiro capítulo, apresenta-se alguns modelos que descrevem a condutividade elétrica e propriedades de magnetotransporte em metais, em semicondutores e em metais magnéticos. No segundo, descreve-se os equipamentos utilizados nas medidas realizadas na Tese. O capítulo 3 apresenta as propriedades de alguns compostos intermetálicos que cristalizam nas estruturas do tipo ThCr_2Si_2 e $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$. O quarto capítulo está reservado para a apresentação e discussão dos resultados nos compostos $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0, 2,57, 5,16, 9,27$ e $14,7$ at % Mn). O quinto capítulo se destina a apresentar e discutir os resultados obtidos nos compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho). Por fim, são apresentadas as conclusões do trabalho.

Capítulo 1

Propriedades de Transporte Eletrônico em Sistemas Magnéticos

Esse capítulo apresenta a base teórica utilizada para análise e interpretação dos dados obtidos nas medidas de transporte eletrônico nos compostos $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ (com $x = 0, 2,57, 5,16, 9,27$ e $14,7$ at %) e $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($R = \text{Y, Gd e Ho}$). Inicia-se com uma apresentação do modelo de duas bandas que descreve, em geral, o transporte eletrônico em semicondutores e em semimetais. Esta seção também contém uma descrição do conceito de gape de energia, originado na teoria de bandas, e dos processos de condução elétrica através de estados localizados.

O transporte eletrônico em metais magnéticos é discutido separadamente na seção seguinte. Nesta seção, descreve-se os principais mecanismos envolvidos na resistividade elétrica de materiais magnéticos e o modelo de duas correntes dependentes de spin. Uma seção está reservada para os aspectos mais relevantes dos fenômenos de magnetotransporte estudados nesse trabalho: magnetorresistência e efeito Hall. Por fim, apresenta-se uma discussão sobre a condutividade elétrica em corrente alternada.

1.1 Condutividade Elétrica em Metais e Não Metais

Os sólidos podem ser classificados de acordo com suas propriedades elétricas como metais e não metais. Fazem parte dessa última classe os materiais isolantes e semicondutores. A condutividade metálica é tipicamente da ordem de 10^4 $(\Omega\text{cm})^{-1}$ à 10^6 $(\Omega\text{cm})^{-1}$, enquanto que nos isolantes a condutividades é inferior à 10^{-10} $(\Omega\text{cm})^{-1}$. Os materiais com condutividades intermediárias são classificados como semicondutores, para os quais a condutividade varia entre $10^4(\Omega\text{cm})^{-1}$ e $10^{-10}(\Omega\text{cm})^{-1}$. O arranjo dos orbitais atômicos nos sólidos em bandas de energia permitidas e proibidas dá origem às propriedades eletrônicas distintas encontradas nesses sistemas. O nível de Fermi (E_F) nos semicondutores e nos

isolantes está situado em uma faixa de energia proibida entre o topo da banda de valência (totalmente ocupada em $T = 0$ K) e a base da banda de condução (totalmente vazia em $T = 0$ K). A largura dessa banda proibida é definida como *gape* de energia ou *gape* de banda (de largura E_g). Os valores observados de E_g em semicondutores variam desde fração de eV até cerca de 3 eV [17][18]. Nos materiais denominados de semimetais, a condutividade é próxima ao limite mínimo característico dos sistemas metálicos. Nos semimetais ocorre uma leve superposição das bandas de valência e de condução nas vizinhanças do nível de Fermi, resultando em uma densidade de estados não nula em E_F e uma condutividade finita em temperatura nula.

1.1.1 Modelo de Duas Bandas

Neste modelo, considera-se a existência de duas bandas independentes de portadores de carga, cada uma com sua mobilidade característica. As transições entre as bandas não invalidam o modelo e pode-se expressar a condutividade como,

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p, \quad (1.1)$$

onde σ é a condutividade elétrica total e σ_n e σ_p são as condutividades elétricas associadas as duas bandas (elétrons e lacunas, por exemplo). Essas condutividades podem ser escritas em termos das mobilidades ($\mu_i = \frac{e\tau_i}{m_i^*}$) e das densidades de portadores de carga do tipo elétrons ($i = n$) e do tipo lacunas ($i = p$), ou seja

$$\sigma_n = ne\mu_n \quad (1.2)$$

e

$$\sigma_p = pe\mu_p. \quad (1.3)$$

Na definição da mobilidade, τ_i ($i=n$ ou p) é o tempo de relaxação para os portadores de carga do tipo i e m_i^* representa a massa efetiva destes portadores. Das expressões (1.1), (1.2) e (1.3), pode-se obter a resistividade elétrica total no modelo de duas bandas, ou seja,

$$\rho = \frac{1}{ne\mu_n + pe\mu_p}, \quad (1.4)$$

ou ainda

$$\rho = \frac{\rho_n \rho_p}{\rho_n + \rho_p}, \quad (1.5)$$

onde $\rho_i = \frac{1}{\sigma_i}$ ($i = n$ ou p).

1.1.2 Ativação Térmica

No caso dos semicondutores em temperaturas diferentes de zero, existe uma probabilidade não nula de que alguns elétrons sejam excitados termicamente através do gape para a banda de condução. Nesse caso, a condutividade elétrica aumenta com a temperatura devido ao aumento da densidade de portadores de carga. A densidade de portadores (n) é regulada pela energia térmica disponível no sistema, e obedece à relação [17]

$$n \propto \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right), \quad (1.6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Desta forma, a resistividade elétrica apresenta uma dependência exponencial com o inverso da temperatura.

1.1.3 Condução Elétrica Através de Estados Localizados

Nos sistemas com grande energia de ativação, a densidade de portadores decai rapidamente com o decréscimo da temperatura e, em temperaturas suficientemente baixas, a condução elétrica pode ser inteiramente dominada por processos incoerentes de transferência de portadores de carga entre os átomos do sólido. Os elétrons ficam confinados nas vizinhanças dos sítios atômicos e o transporte de carga se dá por tunelamento desses elétrons de um estado localizado para outro. Dessa forma, os portadores de carga “saltam” de um sítio para outro, dando origem ao nome do mecanismo de condução conhecido como transporte eletrônico por hopping [19]. Se esses saltos eletrônicos ocorrerem entre sítios mais próximos, dá-se o nome de hopping de primeiros vizinhos (NNH - Near Nearest Hopping)[17]. Caso ocorra entre vizinhos mais afastados, denomina-se de hopping de distância variada (VRH- Variable Range Hopping). Em todos os mecanismos de hopping, a densidade de portadores apresenta dependência exponencial com a temperatura, de modo que pode-se descrevê-la matematicamente como[17],

$$n \propto \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^\alpha, \quad (1.7)$$

onde T_0 é um parâmetro dependente do material e α têm valores distintos, dependendo do mecanismo de hopping relevante. Para NNH $\alpha = 1$ e para VRH α pode ser 1/4 ou 1/2, dependendo de detalhes do modelo. Quando as correlações coulombianas são relevantes, $\alpha = 1/2$ [20].

1.2 Transporte Elétrico Dependente de Orientação de Spin

1.2.1 Resistividade em Metais Magnéticos

Os processos de espalhamento que envolvem elétrons de condução nos materiais não magnéticos têm como origem as interações com fônons, que são dependentes da temperatura, e com as impurezas e outros defeitos estáticos da rede cristalina. Estudando ligas diluídas, em 1864, Matthiessen e Vogt [21][22] verificaram que a resistividade elétrica dos metais pode ser dividida nestas duas contribuições distintas e independentes. Pode-se expressar esta ideia matematicamente como

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_f(T), \quad (1.8)$$

onde ρ_0 é a resistividade elétrica residual, causada pelo espalhamento dos elétrons de condução com os defeitos estáticos da estrutura cristalina ou impurezas, e $\rho_f(T)$ é a resistividade elétrica devida à interação elétron-fônon. Pode-se também acrescentar à equação (1.8) um termo devido ao espalhamento inelástico elétron-elétron. Nos metais normais, este termo, que depende quadráticamente da temperatura, é muito pequeno frente à ρ_f .

Denominamos a equação (1.8) como “regra de Matthiessen”. De forma geral, esta regra diz que a resistividade é uma propriedade aditiva dos diversos mecanismos de espalhamento que podem atuar sobre os elétrons de condução. No caso específico representado pela equação (1.8), o termo residual é independente da temperatura e depende da pureza e do estado de ordem do metal, enquanto o termo devido ao espalhamento elétron-fônon é intrínseco e característico do material estudado. A regra de aditividade dos mecanismos resistivos não é rigorosa. Teoricamente são previstos pequenos desvios à regra de Matthiessen [23], os quais são observados experimentalmente [21]. Em sistemas metálicos que apresentam ordem magnética, outro termo deve ser adicionado à função resistividade (expressão (1.8)). Este termo provém da interação dos spins dos elétrons de condução com a magnetização do metal e pode ser representado como a resistividade devido ao ordenamento magnético (ρ_m) [24]. Como a magnetização é função da temperatura, o termo resistivo devido ao ordenamento magnético também o será. Em altas temperaturas o termo ρ_m é comumente chamado de resistividade elétrica devido à desordem de spin. Este termo apresenta um comportamento característico na temperatura de ordenamento magnético [25]. Em baixas temperaturas, a contribuição resistiva proveniente do estado magnético pode ser descrita em termos do espalhamento elétron-magnon. Sendo assim, no caso de metais magnéticos podemos reescrever a equação (1.8) como

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_f(T) + \rho_m(T). \quad (1.9)$$

Genericamente, $\rho_m(T)$ pode ser interpretado como uma contribuição à resistividade elétrica gerada pela desordem de spin. Os desvios à periodicidade perfeita da rede de momentos magnéticos microscópicos geram espalhamento dos elétrons de condução. Em sistemas que apresentam forte interação spin-órbita se pode, também, adicionar termos na resistividade elétrica relacionados ao acoplamento spin-órbita. Assim, a equação (1.9) pode ser generalizada como

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_f(T) + \rho_m(T) + \rho_{s-o}(T). \quad (1.10)$$

onde $\rho_{s-o}(T)$ resulta das colisões dos elétrons de condução com centros spin-órbita. Em geral, este termo ocorre em associação com $\rho_m(T)$.

1.2.2 Bandas Eletrônicas Polarizadas em Spin

Nos metais de transição existe uma forte correlação da estrutura de bandas com as propriedades de transporte eletrônico e com as propriedades magnéticas. A origem desse comportamento está intimamente ligada à natureza dos elétrons d . Embora os elétrons de natureza s sejam os principais responsáveis pela condutividade elétrica, processos de espalhamento que levam elétrons s para estados do tipo- d influenciam fortemente a resistividade. As propriedades magnéticas nesses sistemas podem ser explicadas pelo modelo de elétrons itinerantes e pela teoria do ferromagnetismo de bandas. Esta teoria propõe que

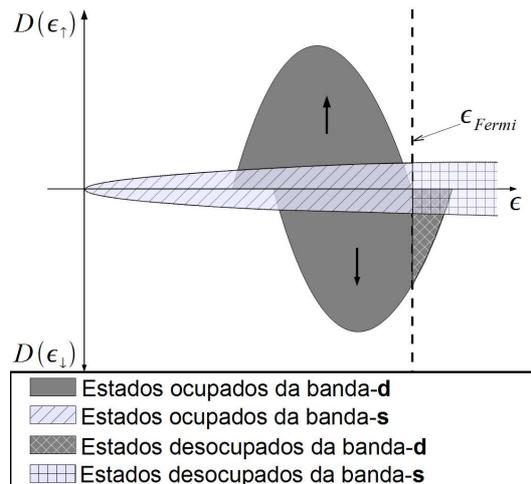


Figura 1.1: Densidade de estados no caso em que a banda de elétrons majoritários (spin (\uparrow)) está quase totalmente preenchida. A repulsão coulombiana entre elétrons de spin opostos pode estabilizar o deslocamento relativo entre as sub-bandas de spin, resultando na magnetização espontânea, característica de um ferromagneto de bandas.

há uma diferença entre as densidades eletrônicas dependente de spin na banda- d (figura (1.1)), que é causada por correlações eletrônicas e resulta em magnetização espontânea.

A alta densidade de estados da banda- d no nível de Fermi faz com que a interação coulombiana produza um efeito equivalente ao de um campo magnético externo em um sistema com a banda- d não polarizada, deslocando energeticamente as sub-bandas com spin “ \uparrow ” e spin “ \downarrow ”. Como o potencial químico (nível de Fermi) deve ser homogêneo em todo o material, uma fração dos elétrons com spin “ \downarrow ” passa a ocupar estados disponíveis na banda- d “ \uparrow ”. A repulsão coulombiana entre elétrons com spin opostos estabiliza esta polarização mesmo na ausência de campo externo aplicado.

1.2.3 Modelo de Duas Correntes Dependentes de Spin

1.2.3.1 Modelo de Mott

O modelo de duas correntes supõe que elétrons pertencentes às sub-bandas de spin majoritários e minoritários contribuem de forma independente para a condutividade total. Este modelo foi proposto por Mott [26] para explicar o comportamento da condutividade elétrica de metais ferromagnéticos nas vizinhanças de uma transição ferro-paramagnética. Segundo este modelo, a condutividade elétrica em ferromagnetos que tenham momentos magnéticos itinerantes pode ser considerada como uma associação em paralelo de duas correntes, já que as densidades de estado no nível de Fermi das sub-bandas dependentes de spin são distintas. Desta forma, pode-se expressar a condutividade total como

$$\sigma = \sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}, \quad (1.11)$$

onde σ é a condutividade elétrica total e σ_{\uparrow} e σ_{\downarrow} são as condutividades elétricas associadas aos elétrons das sub-bandas majoritária e minoritária, respectivamente. De forma equivalente, a resistividade total é dada por:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_{\uparrow}} + \frac{1}{\rho_{\downarrow}}, \quad (1.12)$$

ou

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}, \quad (1.13)$$

onde ρ é a resistividade elétrica total e ρ_{\uparrow} e ρ_{\downarrow} são as resistividades associadas aos elétrons majoritários e minoritários, respectivamente.

Os elétrons da banda- s são os principais responsáveis pela condutividade elétrica nos metais de transição [27]. Isso se deve ao fato de existir uma diferença significativa entre as massas efetivas dos elétrons pertencentes à banda- s (elétrons quase livres) e os elétrons da banda- d (fortemente interagentes com os caroços iônicos). Sendo assim, a condutividade

de cada uma das sub-bandas de spin pode ser escrita como a soma de dois termos, onde cada termo está vinculado à natureza dos elétrons de condução. Por exemplo, para a sub-banda de spins majoritários, escreve-se

$$\sigma_{\uparrow} = \sigma_{s\uparrow} + \sigma_{d\uparrow}, \quad (1.14)$$

onde $\sigma_{s\uparrow}$ e $\sigma_{d\uparrow}$ são respectivamente as condutividades dos elétrons das sub-bandas s e d com spin \uparrow . A condutividade elétrica é genericamente expressa como $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$, onde n é a densidade eletrônica, e é a carga do elétron, τ é o tempo de relaxação e m^* é a massa efetiva dos portadores de carga. Como a massa efetiva dos elétrons- d é tipicamente uma ordem de grandeza maior que a dos elétrons- s , supõe-se que a condutividade elétrica dos metais de transição é, de fato, dominada por elétrons de natureza s . No entanto, é importante ressaltar que os mecanismos de colisão em que um elétron- s é espalhado para um estado do tipo- d contribuem fortemente para a resistividade elétrica nestes metais [26]. Este tipo de mecanismo é responsável pelo fato de que a resistividade elétrica dos metais de transição é significativamente maior que a resistividade elétrica dos metais em que apenas elétrons de natureza- s existem no nível de Fermi [27].

1.2.3.2 Termo de Mistura de Spin

O modelo de Mott leva em conta as interações com inversão de spin (tipo spin-flip) que podem ocorrer quando estão presentes processos de espalhamento inelástico (ou seja, resistivo) devido às interações elétron-magnon ou spin-órbita. Tais processos, no entanto, tendem a manter inalteradas as correntes dependentes de spin sem alterar a associação em paralelo para a resistividade elétrica proposta pelo modelo de Mott (expressão (1.13)). A reversão de spin-up para spin-down deve ser compensada pelo processo reverso, de modo que a população de cada sub-banda dependente de spin se mantenha inalterada. Porém, a mistura entre ambas as correntes por processos elásticos (não-resistivos) e que não degradam o momento linear eletrônico total também podem ocorrer. Estes processos foram considerados por Campbell e Fert [28], que mostraram que sua inclusão leva uma modificação na expressão de Mott para a condutividade de sistemas com bandas polarizadas em spin (equação (1.13)). Aqueles autores encontraram que a resistividade elétrica total (ρ), levando em conta os processos de espalhamento não-resistivo que misturam as correntes dependentes de spin, deve ser escrita como

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}}, \quad (1.15)$$

onde $\rho_{\uparrow\downarrow}$ é uma pseudo-resistividade elétrica que promove a mistura entre as correntes dependentes de spin[29]. No limite em que $\rho_{\uparrow\downarrow} \rightarrow 0$, a expressão de Mott é recuperada.

No limite em que $\rho_{\uparrow\downarrow} \gg \rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}$ (forte mistura de spin), a expressão (1.15) reduz-se à $\rho = (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})/4$, ou seja, as correntes estão totalmente misturadas. Este resultado equivale a supor que a resistividade total do sistema é dada pela associação em paralelo expressa pela equação 1.12, onde $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow}$, então $\rho = (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})/2$.

1.2.3.2.1 Previsões do Modelo de Duas Correntes para Metais Ferromagnéticos

No caso de metais magnéticos também se observa pequenos desvios à regra de Matthiessen [21]. O modelo de duas correntes de Campbell e Fert [30], descrito na seção anterior, prevê a existência destes desvios em ligas ferromagnéticas ternárias, os quais são causados pela diferença entre as condutividades elétricas das sub-bandas de condução dependentes de spin. O modelo de Campbell e Fert também faz previsão de desvios à regra de Matthiessen na resistividade elétrica de ligas binárias ferromagnéticas no regime de baixas temperaturas [28], no qual as resistividades elétricas residuais dependentes de spin são muito maiores que as ideais. Neste limite, a resistividade elétrica total é dada pela soma de duas contribuições: uma que contém o termo de mistura de correntes e outra que contém a resistividade elétrica residual acoplada com um termo dependente da temperatura. Segundo esse modelo, a resistividade elétrica da liga é dada por [28]

$$\rho(T) = \rho_0 + \left[1 + \frac{(\alpha - \xi)^2}{(\alpha + 1)^2} \right] \rho_i(T) + \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \right)^2 \rho_{\uparrow\downarrow}, \quad (1.16)$$

onde os diversos termos são definidos como:

$$\alpha = \left(\frac{\rho_{0\downarrow}}{\rho_{0\uparrow}} \right), \quad (1.17)$$

$$\rho_0 = \frac{\rho_{0\uparrow}\rho_{0\downarrow}}{\rho_{0\uparrow} + \rho_{0\downarrow}}, \quad (1.18)$$

$$\xi = \left(\frac{\rho_{i\downarrow}(T)}{\rho_{i\uparrow}(T)} \right) \quad (1.19)$$

e

$$\rho_i(T) = \frac{\rho_{i\uparrow}(T)\rho_{i\downarrow}(T)}{\rho_{i\uparrow}(T) + \rho_{i\downarrow}(T)}. \quad (1.20)$$

Os termos que envolvem ρ_0 relacionam-se à resistividade elétrica residual. Os termos que envolvem $\rho_i(T)$ dizem respeito à resistividade elétrica ideal e tendem a zero em temperatura nula. As resistividades $\rho_{i\uparrow}$ e $\rho_{i\downarrow}$ incluem as contribuições de espalhamento elétron-elétron, elétron-fônon e elétron-mágnon [28]. Em baixas temperaturas as

interações elétron-elétron e elétron-fônon originam as principais contribuições para as resistividades $\rho_{i\uparrow}$ e $\rho_{i\downarrow}$, e a interação elétron-mágnon tem maior peso no termo de mistura de correntes, $\rho_{\uparrow\downarrow}$. A teoria de Campbell e Fert supõe que $\rho_{\uparrow\downarrow}(T = 0) \rightarrow 0$, uma vez que o ângulo de espalhamento elétron-mágnon diminui conforme a temperatura diminui. Porém, isso nem sempre é verdade. Quando o espalhamento por impurezas magnéticas contiver uma contribuição devida ao acoplamento spin-órbita, o termo de mistura de spin não se anula em $T = 0$ K [28].

1.3 Propriedades de Magnetotransporte

1.3.1 Efeito Hall

1.3.1.1 Efeito Hall em Metais

Quando um material condutor qualquer em condições isotérmicas é submetido a um campo elétrico \vec{E} , surge como resposta a essa perturbação externa uma densidade de corrente \vec{J} referente ao fluxo de portadores de carga por unidade de tempo que atravessa a seção transversal do material em questão. A relação entre a densidade de corrente e o campo elétrico aplicado depende da natureza da substância e define o tensor resistividade elétrica ($\overleftarrow{\rho}$), de modo que

$$\vec{E} = \overleftarrow{\rho} \cdot \vec{J}. \quad (1.21)$$

Submetendo o sistema a um campo magnético \vec{H} , outros efeitos irão aparecer. Os dois efeitos mais comumente tratados nos fenômenos de magnetotransporte são o efeito Hall (EH) e a magnetorresistência (MR). Nos condutores normais, a origem física desses fenômenos resulta da força de Lorentz atuando sobre as partículas portadoras de carga. No caso de materiais não-magnéticos pode-se escrever $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$. Desta forma, é comum expressar a força de Lorentz como

$$\vec{F} = \left(e\vec{E} + \mu_0 e\vec{v} \times \vec{H} \right), \quad (1.22)$$

onde \vec{v} é a velocidade do portador de carga. No caso de metais, entende-se \vec{v} como a velocidade de deriva dos portadores sob ação do campo elétrico \vec{E} .

Por conveniência se escolhe o sistema de referência de tal forma que o vetor densidade de corrente tenha apenas a componente x não nula ($J_x \neq 0$). O campo magnético pode apontar para duas direções distintas em relação ao vetor densidade de corrente: paralelo à \vec{J} (figura (1.2.a)) ou perpendicular à \vec{J} e ao plano da amostra (figura (1.2.b)). O efeito Hall ocorre quando o sistema se encontra em geometria transversal (figura (1.2.b)) e está

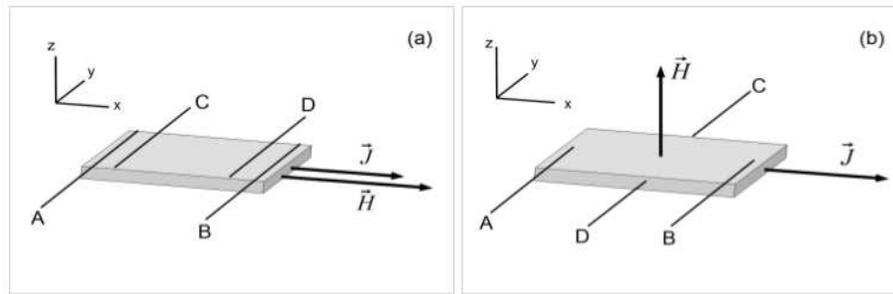


Figura 1.2: Orientações relativas ente o campo magnético e a densidade de corrente relevantes aos fenômenos de magnetotransporte (a) geometria longitudinal ($\vec{H} \parallel \vec{J}$) e (b) geometria transversal ($\vec{H} \perp \vec{J}$) [31]. A corrente é aplicada na amostra através dos pontos A e B. Os pontos C e D são usados para as medidas de tensão longitudinal (caso(a)) e transversal (caso(b)).

associado ao aparecimento de um campo elétrico na direção y (d.d.p. entre os pontos C e D na figura (1.2.b)). Este campo é, muitas vezes, denominado de campo de Hall e é perpendicular ao campo elétrico aplicado. Para um sistema com apenas uma banda de condução, o campo de Hall pode ser expresso como [18]

$$E_{Hall} = R_0 J_x \mu_0 H, \quad (1.23)$$

onde $R_0 = \frac{1}{nq}$ é denominado de coeficiente de Hall, n é a densidade de portadores e $q = \pm e$ é a carga dos portadores. A constante de Hall fornece uma medida experimental da densidade n e do sinal dos portadores de carga. Se $R_0 < 0$, os portadores são do tipo elétrons, ao passo que se $R_0 > 0$ a corrente se deve a portadores do tipo lacuna. A partir da expressão para o campo de Hall (1.23), define-se também a resistividade de Hall:

$$\rho_{Hall} = R_0 \mu_0 H. \quad (1.24)$$

A resistividade de Hall (ou resistividade não-diagonal ρ_{xy}) é uma função ímpar do campo magnético aplicado. Quando há a presença de duas bandas de portadores de carga (tipo elétrons e tipo lacunas, por exemplo) a expressão para a resistividade Hall é reescrita como,

$$\rho_{Hall} = \frac{\sigma_p^2 R_p - \sigma_n^2 R_n - \sigma_p^2 \sigma_n^2 R_p R_n (R_p - R_n) (\mu_0 H)^2}{(\sigma_p + \sigma_n)^2 + \sigma_p^2 \sigma_n^2 (R_p - R_n)^2 (\mu_0 H)^2} \mu_0 H \quad (1.25)$$

onde σ_i e R_i são as condutividades e os coeficientes de Hall para cada uma das bandas ($i = p$ e n), respectivamente [27].

1.3.1.2 Efeito Hall em Metais Magnéticos

Logo após a descoberta do efeito que leva o seu nome em metais normais, Edwin Hebert Hall verificou, em 1879, que os materiais magnéticos apresentam um efeito com

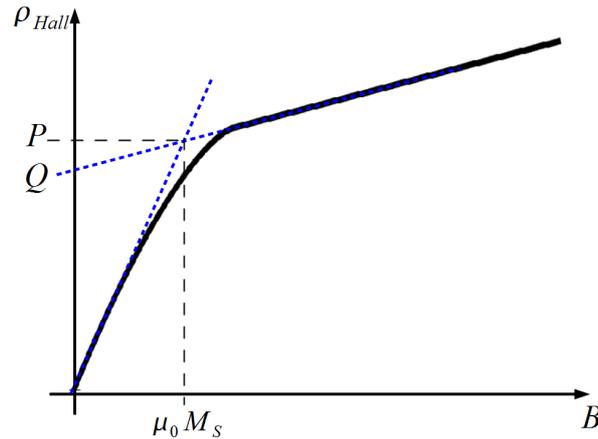


Figura 1.3: Resistividade de Hall em função da indução magnética em um metal ferromagnético (curva contínua). A extrapolação pode ser usada para determinar o valor do coeficiente extraordinário de Hall (curva pontilhada). O valor da resistividade de Hall no ponto Q é igual a $\mu R_S M_S$, onde M_S é a magnetização de saturação. A intersecção entre as extrapolações dos regimes de baixo e de alto campo magnético aplicado ocorre quando o sistema atinge a magnetização de saturação. No ponto de intersecção o valor da resistividade Hall (ponto P) é igual a $\mu(R_0 + R_S)M_S$ [31].

características próprias [32]. Enquanto nos metais normais a resistividade de Hall exibe um comportamento linear com a indução magnética \vec{B} , tal como previsto pela força de Lorentz, nos metais ferromagnéticos se observa duas regiões distintas. Em baixos campos aplicados, a resistividade de Hall cresce rapidamente com a indução magnética, enquanto que em campos mais altos a taxa de aumento da resistividade de Hall diminui e se torna aproximadamente linear com \vec{B} . O comportamento da resistividade Hall em função da indução magnética observada nos metais ferromagnéticos está esquematicamente representado na figura (1.3).

Interpreta-se o efeito Hall em metais ferromagnéticos supondo-se que, em adição à contribuição devido à força de Lorentz, está presente um termo denominado de efeito Hall anômalo (EHA), ou efeito Hall extraordinário. Na década de 1930, Pugh e Lippert [33][34] estabeleceram uma relação empírica para a resistividade de Hall em sistemas magnéticos, como função do campo magnético aplicado e da magnetização. Atualmente é usual expressar a resistividade de Hall nos metais magnéticos como:

$$\rho_{Hall} = R_0 B + R_S \mu_0 M. \quad (1.26)$$

O primeiro termo do lado direito da expressão (1.26) está relacionado ao efeito Hall ordinário (EHO) e R_0 é denominado de coeficiente de Hall ordinário, descrito anteriormente. O segundo termo está associado ao efeito Hall anômalo (EHA) e R_S é denominado de coeficiente de Hall anômalo, ou extraordinário. A contribuição anômala ao efeito Hall

pode resultar de três mecanismos principais: deflexão intrínseca, “side jump” e “skew scattering”. O primeiro mecanismo está diretamente ligado às propriedades topológicas dos estados de Bloch. Esta contribuição foi inicialmente proposta por Karplus e Luttinger [35] e é modernamente interpretada como um efeito da fase de Berry nas funções de onda eletrônicas submetidas ao espalhamento spin-órbita [32]. Esta contribuição é intrínseca e depende quase que exclusivamente das propriedades da banda de condução e da topologia da superfície de Fermi. O mecanismo de “side-jump” é resultado da interação do pacote de ondas eletrônico com impurezas magnéticas através da interação spin-órbita. Este mecanismo produz um espalhamento que desloca lateralmente o centro de massa do pacote de ondas eletrônico. Tanto na deflexão intrínseca quanto no “side-jump”, a constante de Hall anômala (R_S) é proporcional ao quadrado da resistividade longitudinal [32]. Porém, no caso do “side-jump”, é necessária a presença de impurezas. O “skew scattering” tem como origem a interação direta do spin do elétron de condução com o momento angular orbital do centro espalhador. Neste caso, R_S é proporcional à resistividade longitudinal [36][37]. Dessa forma, escreve-se a resistividade elétrica transversal devido ao efeito Hall extraordinário como uma função da resistividade longitudinal, isto é [35]

$$\rho_{AHE} = \lambda M(a\rho + b\rho^2), \quad (1.27)$$

onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita, a e b , são constantes e M é o módulo da magnetização. O termo linear com a resistividade se deve ao “skew scattering”, enquanto que o termo quadrático expressa a soma das contribuições intrínseca e de “side-jump”.

A presença de quiralidade magnética pode originar uma contribuição adicional ao efeito Hall anômalo [32][38],

$$\rho_{AHE}^{quiral} = c(\chi_k + \chi_k^{nl}M^2), \quad (1.28)$$

onde c é uma constante e χ_k e χ_k^{nl} são as susceptibilidades linear e não-linear referentes à quiralidade de spins (não se deve confundir χ_k e χ_k^{nl} com as componentes da susceptibilidade magnética). Essa contribuição foi proposta por Kawamura e colaboradores para sistemas vidro de spin [38]. O ordenamento quiral tem origem em uma interação do tipo Dzyaloshinskii-Moriya causada pela combinação entre acoplamento s - d e a interação spin-órbita. A interação Dzyaloshinskii-Moriya é antissimétrica face à troca de spins e exige a quebra da simetria de inversão. Esta interação, para dois spins, pode ser escrita como,

$$H_{DM} = \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j), \quad (1.29)$$

onde \vec{S}_i e \vec{S}_j representam momento magnético no sítio i e no sítio j , respectivamente, e \vec{D}_{ij} é um vetor perpendicular ao plano formado pelos sítios i e j e a posição do centro spin-órbita [39][40]. O módulo de \vec{D}_{ij} é proporcional à intensidade da interação spin-

órbita.

O modelo de duas bandas pode ser generalizado para metais magnéticos. Neste caso, supõe-se que a banda de condução é composta de duas sub-bandas polarizadas em spin. Trata-se da ideia do modelo de duas correntes, no qual cada corrente depende da orientação de spin. Se estas correntes contribuem independentemente para o coeficiente de Hall ordinário (R_0), obtém-se

$$R_0 = \rho^2 \left(\frac{R_{0\uparrow}}{\rho_{\uparrow}^2} + \frac{R_{0\downarrow}}{\rho_{\downarrow}^2} \right), \quad (1.30)$$

onde $R_{0\uparrow}$ e $R_{0\downarrow}$ são o coeficiente Hall ordinário para as duas direções de spin tomadas separadamente [28] [41]. Por outro lado, não há teoria específica para descrever a contribuição anômala ao efeito Hall segundo o cenário de condução por duas correntes polarizadas em spin.

1.3.2 Magnetorresistência

1.3.2.1 Magnetorresistência em Metais

A magnetorresistência é o fenômeno relacionado à variação das componentes diagonais do tensor resistividade elétrica em função do campo magnético aplicado em uma dada temperatura [42]. Como a resistividade elétrica é uma função da orientação relativa entre \vec{H} e \vec{J} , faz-se necessário definir a magnetorresistência para duas as geometrias: longitudinal ($\vec{J} \parallel \vec{H}$) e transversal ($\vec{J} \perp \vec{H}$). Em geral, a magnetorresistência é expressa em termos da variação percentual da resistividade com relação ao valor em campo nulo, ou seja,

$$\frac{\Delta\rho(H,T)}{\rho(0,T)} = \frac{\rho(H,T) - \rho(0,T)}{\rho(0,T)}, \quad (1.31)$$

onde $\rho(H,T)$ é a resistividade elétrica na presença do campo magnético H na temperatura T e $\rho(0,T)$ é a resistividade elétrica em campo nulo na mesma temperatura. Como existem duas geometrias distintas se faz necessário distingui-las como:

- (i) $\frac{\Delta\rho_{\perp}}{\rho(0)}$ é a magnetorresistência transversal, na qual o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao plano da amostra e à densidade de corrente (figura (1.2)(b));
- (ii) $\frac{\Delta\rho_{\parallel}}{\rho(0)}$ é a magnetorresistência longitudinal, na qual o campo magnético é aplicado paralelamente à densidade de corrente (figura (1.2)(a)).

A força de Lorentz, embora não altere os mecanismos de espalhamento eletrônico, produz magnetorresistência positiva devido ao encurvamento das trajetórias dos portadores de carga. Este encurvamento tende a localizar os portadores em órbitas ciclotrônicas e tornar menos efetivo seu avanço na direção paralela ao campo elétrico. A magnetorresistência de Lorentz é proporcional a H^2 no limite de baixos campos magnéticos aplicados

e é inversamente proporcional à resistividade elétrica longitudinal. Assim, a magnetorresistência de Lorentz tende a ser significativa em baixas temperaturas, mas se torna pequena em temperaturas elevadas. Deve-se também notar que a força de Lorentz não contribui para a magnetorresistência longitudinal de forma direta.

Os fenômenos de magnetotransporte, tal como descritos acima, dão origem a termos que denominamos de contribuições de Lorentz, ou contribuições ordinárias, gerando, então, a magnetorresistência ordinária (MRO) e o efeito Hall ordinário (EHO).

Assim como para ρ_H , pode-se escrever uma expressão para a magnetorresistência transversal levando em conta os efeitos da presença de duas bandas. Neste modelo, no limite de campos fracos, a expressão para a magnetorresistência transversal é [31],

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(H=0)} = \frac{\sigma_p\sigma_n(\mu_p - \mu_n)^2(\mu_0H)^2}{(\sigma_p + \sigma_n)^2 + (\mu_p\sigma_p + \mu_n\sigma_n)^2(\mu_0H)^2}, \quad (1.32)$$

onde σ_i e μ_i são a condutividade elétrica e a mobilidade associadas à banda i , respectivamente. Os índices identificam o tipo de portador, n para elétrons e p para lacunas.

1.3.2.2 Magnetorresistência em Metais Magnéticos

Nos metais magnéticos e estruturalmente isotrópicos, a resistividade elétrica é função da orientação relativa entre o vetor densidade de corrente elétrica e o vetor indução magnética. Pode-se escrever a equação genérica (1.10), sem o termo de acoplamento spin-órbita, como

$$\rho(T,B,\theta) = \rho_0 + \rho_f(T) + \rho_m(T,B) + \delta\rho(B,\theta), \quad (1.33)$$

onde θ é o ângulo entre \vec{J} e \vec{B} e $\delta\rho(B,\theta)$ representa o efeito da anisotropia. Este fenômeno é conhecido como anisotropia da magnetorresistência (AMR) e pode ser definida, para o caso específico em que $\theta = 0$ (ρ_{\parallel}) e $\theta = 90$ (ρ_{\perp})), como

$$\frac{\Delta\rho_{\text{AMR}}}{\rho(H=0)} = \frac{\rho_{\perp}(H) - \rho_{\parallel}(H)}{\rho(H=0)}. \quad (1.34)$$

O termo $\rho_m(T,B)$ na expressão (1.33) é associado à desordem de spin e pode ser escrito como [24]

$$\rho_m(B) = A \left[\frac{1 - \langle S \rangle^2}{S(S+1)} \right], \quad (1.35)$$

onde A é uma constante e $\langle S \rangle$ é a média termodinâmica do operador spin do sítio espalhador. Este termo resistivo sempre acarreta magnetorresistência negativa, a qual varia aproximadamente com M^2 , em razão da supressão da desordem de spin induzida pelo campo magnético aplicado. Há também contribuições da força de Lorentz e do mecanismo de condução por duas correntes à magnetorresistência dos metais magnéticos. A força de

Lorentz sempre produz magnetorresistência positiva. Como já visto, no limite de baixos campos aplicados esta contribuição é proporcional a H^2 e inversamente proporcional à resistividade na ausência de campo.

A condução por duas correntes dependentes de spin também pode produzir magnetorresistência positiva na fase ordenada. Onose e colaboradores [43] propuseram que a magnetorresistência positiva observada no sistema ferromagnético $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ se deve à diminuição da densidade de estados da sub-banda de spin minoritário nas vizinhanças do nível de Fermi. Esta diminuição se deve a transferência de elétrons induzida pelo efeito Zeeman associado à presença do campo aplicado. Este efeito afeta tanto a magnetização quanto a condutividade do material ferromagnético. Esse autores, usando a teoria de Boltzmann para a condutividade elétrica [27][43], encontraram uma expressão que associa a variação da condutividade elétrica em função do campo magnético com o aumento da magnetização induzida pela transferência de elétrons da sub-banda de spin minoritária para a sub-banda majoritária. A expressão proposta por Onose e colaboradores [43] pode ser escrita como:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(H=0)} = \rho(H)\delta M(A+B), \quad (1.36)$$

onde $\rho(H)$ é a resistividade elétrica longitudinal na presença de campo magnético, $\delta M = M(H) - M(H=0)$ é a variação da magnetização induzida pelo campo magnético e os termos A e B são dados por:

$$A = \frac{e}{3\mu_0}(\mu_\downarrow - \mu_\uparrow) \quad (1.37)$$

e

$$B = \frac{e\nu_F^2}{3\mu_0} \left\{ \mu_\downarrow m_\downarrow^* \frac{\partial}{\partial \epsilon_F} [\ln(N_\downarrow)(\epsilon_F)] - \mu_\uparrow m_\uparrow^* \frac{\partial}{\partial \epsilon_F} [\ln(N_\uparrow)(\epsilon_F)] \right\}. \quad (1.38)$$

Nas equações (1.37) e (1.38) μ_σ é a mobilidade dos elétrons da sub-banda de spin ($\sigma = \uparrow, \downarrow$), ν_F é a velocidade de Fermi e N_σ é a densidade de estados por direção de spin no nível de Fermi para a sub-banda σ .

O sinal da magnetorresistência, em primeira aproximação, será dado pela diferença entre as mobilidades das duas sub-bandas de spin. No entanto, se a densidade de estados variar fortemente com a energia na posição do nível de Fermi, o termo B , dado pela equação (1.36), poderá ser o responsável pelo sinal da magnetorresistência [43].

1.3.2.2.1 Anisotropia Espontânea da Resistividade

Em metais ferromagnéticos, um termo resistivo adicional ocorre em razão da presença da ordem magnética intrínseca no sistema. Este termo é anisotrópico e reflete a diferença da resistividade elétrica (em campo nulo) nos casos em que a corrente é paralela ou

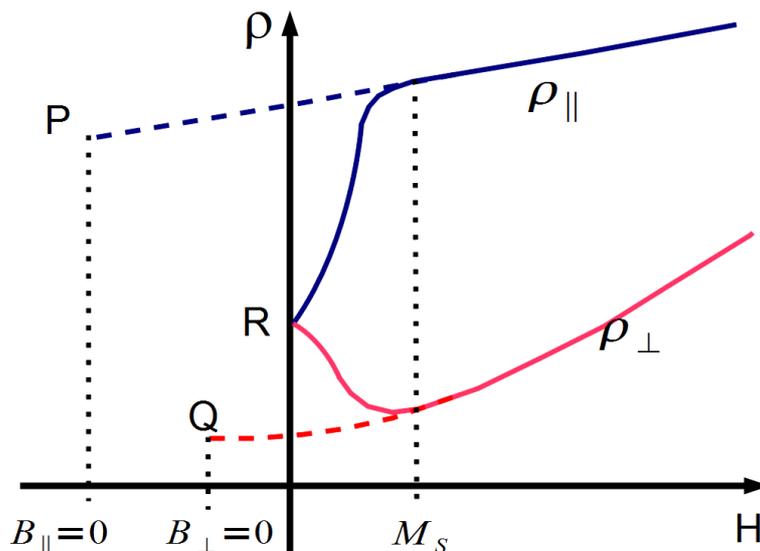


Figura 1.4: Extrapolação para determinar o valor da anisotropia espontânea da resistividade elétrica em $B = 0$. A diferença entre os valores de campo aplicado para as extrapolações das resistividades $\rho_{||}$ (ponto P) e ρ_{\perp} (ponto Q) se deve ao efeito do campo desmagnetizante H_d . O ponto R representa o valor da resistividade em campo nulo, que é a média entre as resistividades elétricas longitudinal e transversal.

perpendicular à magnetização espontânea do material. Assim, a anisotropia espontânea da resistividade $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho^*}\right)_{AER}$ é definida como [28] [44]

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho^*}\right)_{AER} = \frac{\rho_{||}(B \rightarrow 0) - \rho_{\perp}(B \rightarrow 0)}{\frac{1}{3}\rho_{||}(B \rightarrow 0) + \frac{2}{3}\rho_{\perp}(B \rightarrow 0)}, \quad (1.39)$$

onde os sub-índices se referem à orientação relativa entre o campo magnético aplicado e a densidade de corrente elétrica.

As resistividades em $B = 0$ são obtidas através de extrapolação dos dados medidos em presença de campo, conforme esquematizado na figura (1.4), na qual os efeitos do campo desmagnetizante estão considerados.

Utilizando o modelo de duas correntes, que leva em conta o mecanismo de mistura de spins apresentado anteriormente, Campbell e colaboradores [44] encontraram uma expressão associada à anisotropia espontânea da resistividade. Esta anisotropia tem como origem a interação spin-órbita e pode ser expressa como

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho^*}\right)_{AER} = \gamma(\alpha - 1), \quad (1.40)$$

onde $\alpha = \left(\frac{\rho_{0\downarrow}}{\rho_{0\uparrow}}\right)$ e γ é uma constante relacionada ao acoplamento spin-órbita e à energia de troca. Para os metais de transição, γ é aproximadamente igual à 0,01 [44]. Portanto, uma medida da anisotropia espontânea da resistividade permite a determinação direta da

polarização em spin da condução elétrica em metais ferromagnéticos.

1.4 Condutividade Elétrica em Corrente Alternada

A propagação de campo eletromagnéticos alternados dentro de meios materiais dependem essencialmente das propriedades do meio e da ordem de grandeza da frequência. O presente trabalho objetiva estudar o limite quase-estático, no qual o comprimento de onda dos campos aplicados é muito maior que o livre caminho médio dos elétrons e o tempo de relaxação é muito menor que o período de oscilação dos campos envolvidos.

1.4.1 Propagação de uma Onda Eletromagnética Dentro da Matéria

As propriedades físicas importantes para caracterizar o comportamento de um meio material frente à propagação de ondas eletromagnéticas são: condutividade elétrica (σ), permissividade elétrica (ϵ) e permeabilidade magnética (μ). Essas propriedades apresentam caráter tensorial, ou seja, podem depender da direção em que a onda eletromagnética se propaga em relação aos eixos de simetria do cristal. Nas considerações a seguir, trata-se de meios homogêneos e isotrópicos, nos quais estas quantidades se reduzem a escalares.

As relações que associam os campos eletromagnéticos e às propriedades do meio são expressas pelas equações de Maxwell:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{g}{\epsilon}, \quad (1.41)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (1.42)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (1.43)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu\sigma\vec{E} + \mu\epsilon\frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (1.44)$$

onde g é a densidade de carga, e no caso de metais $g = 0$. As propriedades físicas σ , μ e ϵ operam como funções resposta aos campos aplicados e pode-se escrever:

$$\vec{B} = \mu\vec{H}, \quad (1.45)$$

$$\vec{J} = \sigma\vec{E} \quad (1.46)$$

e

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}. \quad (1.47)$$

Para o caso em que a carga total do sistema é nula, ou seja, $\nabla \cdot \vec{E} = 0$, apenas a equação (1.44) é afetada pelo meio. Aplicando o rotacional na equação (1.42)¹, e depois usando a expressão (1.44), obtém-se

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (1.48)$$

Supondo que o campo elétrico pode ser descrito como uma onda plana viajando na direção $+z$ e linearmente polarizado na direção x , ou seja,

$$\vec{E} = \hat{x} E_0 \exp[i(\omega t - kz)], \quad (1.49)$$

onde E_0 , ω , k são a amplitude, a frequência angular de oscilação e o módulo do vetor de onda do campo elétrico, respectivamente, e t é o tempo, obtém-se a seguinte relação de dispersão a partir das expressões (1.48) e (1.49):

$$k^2 = \omega^2 \mu\epsilon \left(1 - i \frac{\sigma}{\epsilon\omega}\right). \quad (1.50)$$

Todo o efeito da matéria sobre a propagação do campo elétrico está contido na expressão (1.50). O número de onda k é complexo. A parte real controla a fase de oscilação do campo. Por outro lado, a parte imaginária contribui com um fator exponencial real, que modifica a amplitude do campo elétrico na medida em que este penetra o material. A razão $(\sigma/\epsilon\omega)$ é muitas vezes denominada de “perda tangente” do campo [45]. No limite $\sigma \gg \epsilon\omega$, válido para condutores metálicos, pode-se reescrever o número de onda aproximadamente como

$$k^2 \approx i\mu\sigma\omega. \quad (1.51)$$

Apenas por conveniência, reescreve-se $i = \frac{(1+i)^2}{2}$ em (1.51) resultando em

$$k \approx \pm \frac{(1+i)}{\delta}, \quad (1.52)$$

onde

$$\delta \equiv \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}}. \quad (1.53)$$

A amplitude δ é denominada de comprimento de penetração do campo (*skin depth*). Essa quantidade depende das propriedades magnéticas e elétricas do condutor. Com o resultado (1.52), pode-se escrever a expressão (1.49) para o campo elétrico na forma

¹Usa-se a identidade vetorial: $\vec{A} \times \vec{B} \times \vec{C} = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$.

$$\vec{E} = \hat{x}E_0 \exp\left(-\frac{z}{\delta}\right) \exp\left[i\left(\omega t - \frac{z}{\delta}\right)\right], \quad (1.54)$$

a qual mostra explicitamente que a amplitude do campo elétrico é atenuada por um fator exponencial que depende do comprimento de penetração. Esse resultado evidencia a inabilidade de campos elétricos com altas frequências penetrar um condutor metálico. Este efeito é denominado de efeito “*skin depth*” ou, simplesmente, efeito “*skin*” [45][46].

1.4.2 Conservação da Energia na Interação Onda-Matéria

A conservação de energia de uma onda eletromagnética que flui por um volume limitado no espaço é dada por [45]

$$\nabla \cdot \vec{s} + \frac{\partial}{\partial t}[W_{\text{campo}} + W_{\text{matéria}}] = 0, \quad (1.55)$$

onde \vec{s} é o vetor de Poynting, $\frac{\partial}{\partial t}W_{\text{campo}}$ é a taxa de variação temporal da energia por unidade de volume contida no campo eletromagnético e $\frac{\partial}{\partial t}W_{\text{matéria}}$ é a taxa de variação no tempo, em que o campo eletromagnético faz trabalho por unidade de volume sobre a carga. A expressão (1.55) é conhecida também como teorema de *Poynting*. O primeiro termo de (1.55) é igual à potência da onda eletromagnética. No segundo termo, W_{campo} é a densidade de energia dos campos elétrico e magnético. Já o último termo de (1.55) está associado ao trabalho que o campo faz sobre partículas carregadas. Os termos da equação (1.55) podem ser expressos matematicamente como:

$$\nabla \cdot \vec{s} = -P, \quad (1.56)$$

$$\frac{\partial W_{\text{campo}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\epsilon}{2} E^2 + \frac{1}{2\mu} B^2 \right), \quad (1.57)$$

$$\frac{\partial W_{\text{matéria}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\vec{F} \cdot \vec{r}). \quad (1.58)$$

onde P é a potência da onda eletromagnética, E é o módulo do campo elétrico, B é o módulo da indução magnética, \vec{F} é a força que atua nas partículas carregadas devido à ação dos campos e \vec{r} é vetor deslocamento que as partículas sofrem devido à ação desta força.

1.4.3 Impedância Elétrica

Pode-se construir uma expressão análoga a (1.55) para um circuito elétrico contendo componentes resistivas e reativas. A equação (1.59) expressa a lei de conservação de energia para tal circuito elétrico:

$$\varepsilon I = RI^2 + \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} LI^2 \right) + \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{q^2}{C} \right), \quad (1.59)$$

onde ε é a força eletromotriz fornecida por uma fonte, I é a corrente elétrica que flui no circuito, R é a resistência elétrica, L é a auto-indução do circuito, q é a carga elétrica armazenada no circuito e C é a capacitância do circuito.

O termo à esquerda da igualdade na equação (1.59) é a potência fornecida por uma fonte externa para o circuito elétrico. O primeiro termo à direita da igualdade é a potência dissipada na forma de calor (efeito Joule). Os últimos dois termos descrevem a taxa de variação das energias magnética $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} LI^2 \right)$ e eletrostática $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{q^2}{C} \right)$ armazenadas no circuito.

Tal como feito para o campo elétrico dado pela equação (1.49), assume-se que a força eletromotriz e a corrente elétrica são monocromáticas e variam senoidalmente com o tempo, ou seja,

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(i\omega t), \quad (1.60)$$

e

$$I(t) = I_0 \exp(i\omega t). \quad (1.61)$$

Substituindo (1.60) e (1.61) em (1.59), obtém-se:

$$Z = R + i \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) \quad (1.62)$$

onde $Z = \varepsilon/I$ é denominada de impedância elétrica.

1.4.4 Influência da Geometria do Condutor na Impedância Elétrica

Em geral as propriedades de uma onda eletromagnética dependem do meio no qual ela se propaga e da geometria envolvida. Na seção 1.4.1, abordou-se o problema para um condutor infinito. Considera-se aqui o caso de um condutor de seção reta circular com raio a e comprimento infinito, tendo o eixo axial alinhado na direção z e submetido a um campo elétrico orientado na mesma direção z .

No limite quase-estático, as correntes de deslocamento associadas ao segundo termo da expressão (1.44) são muito menores que a densidade de corrente de carga, isto é, $J \gg \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$. Esta consideração equivale a desprezar os efeitos capacitivos, o que é válido para condutores metálicos. Dessa forma, a equação (1.44) é escrita como

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0, \quad (1.63)$$

ou, alternativamente,

$$\nabla^2 \vec{E} - k^2 \vec{E} = 0, \quad (1.64)$$

que é conhecida também como equação de difusão. Escrevendo, então, a equação diferencial (1.64) em coordenadas cilíndricas,

$$\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) \vec{E} - k^2 \vec{E} = 0 \quad (1.65)$$

e se obtém a impedância elétrica como,

$$Z = \frac{1}{2} R_{DC} k a \frac{Y_0(ka)}{Y_1(ka)} \quad (1.66)$$

onde $R_{DC} = (a^2 \pi \sigma)^{-1}$ é a resistência elétrica para frequência nula, a é o raio da seção reta circular do condutor metálico, Y_0 e Y_1 são as funções de Bessel de ordem zero e de primeira ordem, respectivamente.

Para maiores detalhes sobre o desenvolvimento matemático referente a equação (1.66), ver anexo A [46].

1.4.4.1 Expansão para Baixas Frequências

Para a obtenção dos campos \vec{E} e \vec{B} no limite de baixas frequências, são expandidas as funções de Bessel Y_0 e Y_1 para $(a/\delta \rightarrow 0)^2$. Substituindo o resultado da expansão na expressão (1.66) tem-se,

$$R = R_{DC} \left\{ 1 + \frac{1}{48} \left(\frac{a}{\delta} \right)^4 - \frac{1}{2880} \left(\frac{a}{\delta} \right)^8 + \dots \right\} \quad (1.67)$$

e

$$X_L = R_{DC} \left\{ -\frac{1}{4} \left(\frac{a}{\delta} \right)^2 - \frac{1}{384} \left(\frac{a}{\delta} \right)^6 + \dots \right\}, \quad (1.68)$$

onde $Z = R + iX_L$, com $X_L = \omega L$

Considerando o primeiro termo de cada uma das expressões para R e X_L , obtém-se

$$R \approx R_{DC}, \quad (1.69)$$

e

$$X_L \approx - \left(\frac{a}{2\delta} \right)^2 R_{DC}. \quad (1.70)$$

²Expansão das funções de Bessel $Y_0(x)$ e $Y_1(x)$ para $x \rightarrow 0$: $Y_0(x) = 1 - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(m!)^2} \left(\frac{x}{2} \right)^{2m}$ e $Y_1(x) = 1 - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!(m+1)!} \left(\frac{x}{2} \right)^{2m+1}$

Substituindo o valor de δ , equação (1.53), na equação (1.70), obtém-se

$$X_L \approx -\frac{a^2 \sigma \mu R_{DC}}{8} \omega. \quad (1.71)$$

A partir desse resultado, pode-se verificar que a indutância de um cilindro maciço de comprimento l e raio a é dada por $L = \mu l / 8\pi$. Sendo assim, este problema pode ser tratado de forma análoga a um circuito elétrico possuindo um resistor R e um indutor L como elementos discretos.

1.4.4.2 Expansão para Altas Frequências

Para o limite de altas frequências, ou seja, $a/\delta \rightarrow \infty$, vale a aproximação para a função de Bessel: $Y_1(x \rightarrow \infty) = iY_0(x \rightarrow \infty)$.³

Sendo assim, a expressão (1.66) para impedância resulta em,

$$Z = -\frac{i}{2} R_{DC} k a. \quad (1.72)$$

Substituindo-se $k \approx (1 + i)\sqrt{\mu\sigma\omega}$ obtém-se,

$$R = \frac{1}{2} R_{DC} a \sqrt{\frac{\mu\sigma\omega}{2}} \quad (1.73)$$

$$X_L = -\frac{1}{2} R_{DC} a \sqrt{\frac{\mu\sigma\omega}{2}} \quad (1.74)$$

Importante salientar que todas as expressões para a impedância descritas nesta seção foram obtidas para um condutor metálico perfeito. Sendo assim, utilizou-se a aproximação para o número de onda $k^2 \approx i\mu\sigma\omega$ (expressão (1.51)), na qual se desprezou a contribuição capacitiva.

³Expansão funções de Bessel $Y_0(x)$ e $Y_1(x)$ para $x \rightarrow \infty$: $Y_0(x\sqrt{2i}) = x^{-1/2} \exp[(1-i)x]$ e $Y_1(x) = ix^{-1/2} \exp(-ix\sqrt{2i}) = ix^{-1/2} \exp[(1-i)x]$.

Capítulo 2

Métodos Experimentais

Neste capítulo é feita uma breve apresentação dos equipamentos utilizados no presente estudo. Descreve-se também, os métodos de preparação das amostras para cada técnica experimental empregada e os procedimentos utilizados nas medidas de magnetização, de magneto-transporte e de difração de raio X.

2.1 Magnetometria

Medidas de magnetização foram realizadas nos compostos $R\text{Co}_{12}\text{B}_6$ (onde $R = \text{Y, Gd e Ho}$) em dois magnetômetros. Um deles utiliza uma montagem convencional para um magnetômetro de extração e outro é um sistema comercial que faz uso de um sensor SQUID (Superconducting QUantum Interference Device). O primeiro foi projetado e construído no Instituto Néel (CNRS) localizado na cidade de Grenoble/França e se encontra em operação nessa mesma instituição. Enquanto que o segundo é um equipamento MPMS-XL, manufaturado pela empresa Quantum Design Inc[®], EUA, instalado no laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do IF-UFRGS.

2.1.1 Magnetômetro SQUID

As medidas de magnetização DC foram realizadas no magnetômetro de SQUID. Este equipamento pode trabalhar em um intervalo de temperatura de 1,8 K a 400 K e aplicar campos magnéticos entre 0 e ± 50 kOe. Devido à sua alta sensibilidade, o sensor SQUID é capaz de detectar momentos magnéticos com precisão de 5×10^{-9} emu. No entanto, também existem limitações, as quais impedem que se possa medir amostras que apresentem momentos magnéticos acima de 10^{-1} emu.

Pode-se dividir o magnetômetro de SQUID em duas partes principais: criogenia e eletrônica.

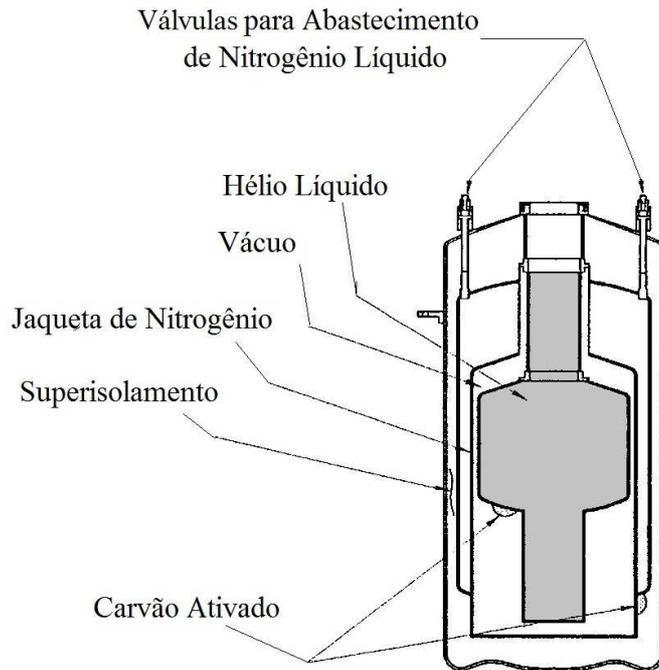


Figura 2.1: Corte transversal do dewar do magnetômetro MPMS. O dewar contém cinco refletores de radiação eletromagnética no pescoço, reservatório de hélio líquido com capacidade para 50 litros, depósitos de carvão ativado e uma câmara evacuada revestida com uma camada superisolante.

A criogenia é formada por um criostato com dois compartimentos isolados termicamente, um central contendo hélio líquido e um mais externo para nitrogênio líquido. Ambos são isolados do meio externo por paredes duplas. O compartimento entre as paredes é evacuado. A figura (2.1) ilustra esquematicamente a parte criogênica do equipamento.

Dentro do criostato estão: o magneto de material supercondutor (Nb_3Sn - liga intermetálica supercondutora com $T_C \sim 18$ K e campo crítico superior $\mu_0 H_{c2}(4, 2K) \sim 23$ T), o sensor SQUID, o sistema de termometria, a haste de medidas e diversos componentes eletrônicos e criogênicos auxiliares. Estes itens podem ser vistos esquematicamente na figura (2.2). A interface entre os diversos dispositivos que formam o magnetômetro e um computador é feita via placa IEEE-488. Um software desenvolvido pelo fabricante do equipamento controla todas as operações necessárias para o funcionamento do magnetômetro, com exceção do procedimento de abastecimento de hélio e nitrogênio líquidos, que são realizados manualmente.

O controle do transporte da amostra, do acionamento do aquecedor interno, da detecção do sinal do sensor SQUID, da fonte de corrente para a bobina supercondutora que produz o campo externo, da chave do modo persistente do magneto supercondutor, da impedância para passagem de He gás para a câmara da amostra e do sensor de nível de hélio líquido, são feitos pelo controlador modelo 1822.

O controle da chave de fluxo de gás hélio, da chave de fluxo de ar e do sistema de vácuo são feitos por outro controlador. O controle do sensor de temperatura e aquecimento do gás hélio são feitos pelo controlador R/G modelo 1802.

O MPMS tem dois modos de medida e de transporte da amostra. Um deles é o sistema DC, que mede o momento magnético da amostra por uma técnica do tipo extração. Para cada medida de momento magnético o sistema desloca a amostra entre bobinas detectoras dispostas segundo um gradiômetro de 2ª ordem, e, no final, retoma a posição inicial. O deslocamento é feito em passos (steps) e em cada parada o equipamento mede a variação no fluxo magnético. Por fim, mediante algoritmos apropriados, o sistema determina o valor do momento magnético a partir da variação do fluxo magnético.

O outro modo que pode ser utilizado denomina-se RSO (Reciprocating Sample Option). Seu funcionamento se assemelha ao de um magnetômetro de amostra vibrante, no qual a amostra descreve movimentos oscilatórios em torno de uma posição central, entre as bobinas do gradiômetro, com uma frequência fixa.

No presente trabalho, todas as medidas foram realizadas com o modo DC.

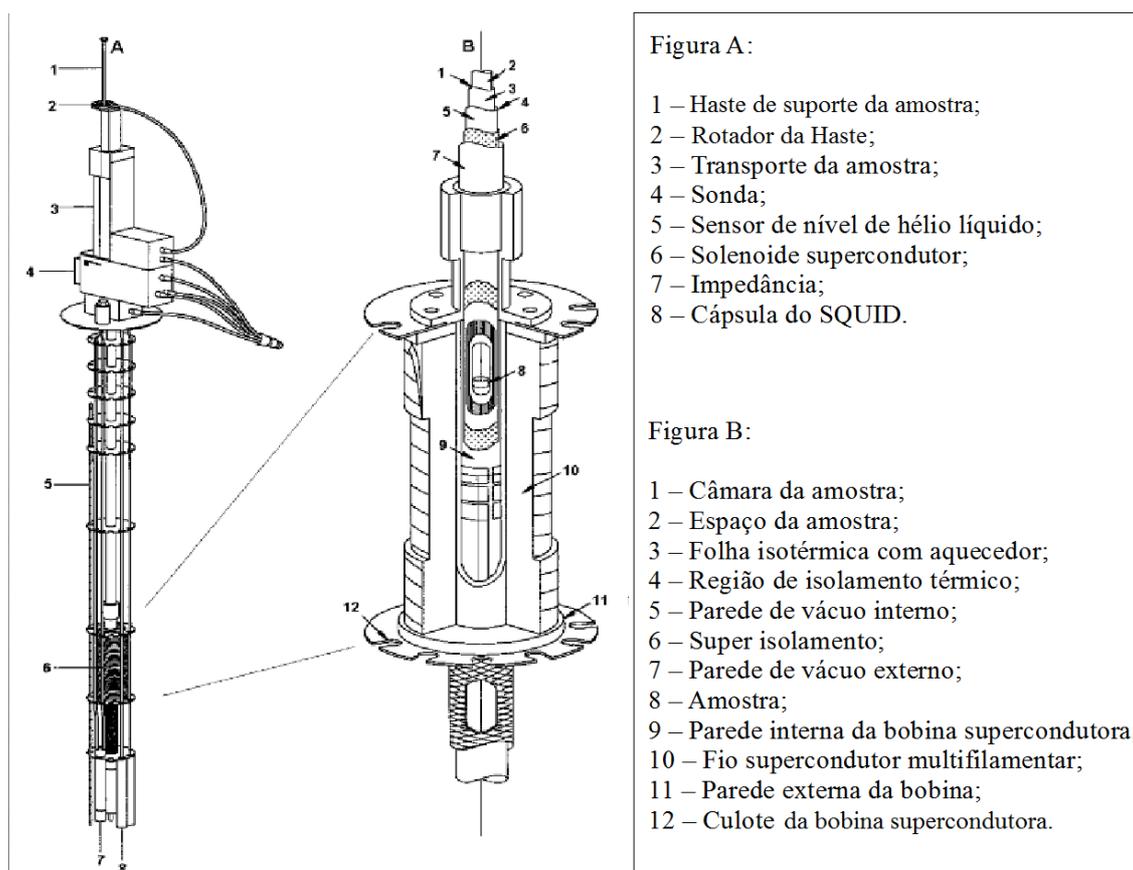


Figura 2.2: Componentes que formam a estrutura interna do criostato do sistema MPMS.

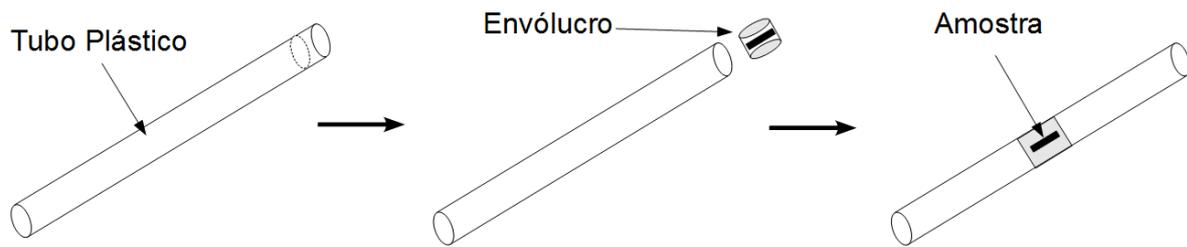


Figura 2.3: O porta-amostra utilizado no magnetômetro de SQUID é um tubo plástico de material com baixa resposta magnética. A amostra é fixada num pequeno pedaço do mesmo tubo com o auxílio de algodão. Este conjunto é inserido no interior do canudo porta-amostra.

2.1.1.1 Preparação das Amostras para Medidas de Magnetização (Magnetômetro de SQUID)

Como dito anteriormente, o magnetômetro de SQUID apresenta um limite superior para a medida do momento magnético das amostras. Sendo assim, deve-se extrair pequenos pedaços de uma amostra ferromagnética, de forma que a magnitude do sinal lido pelo sensor permaneça dentro dos limites do equipamento durante toda a medida. Com o auxílio de um alicate de corte, um pequeno pedaço foi retirado de cada amostra ferromagnética estudada. Procurou-se obter amostras com a geometria de cilindros longos com o intuito de diminuir os efeitos do campo desmagnetizante.

Após o processo de formatação, as massas das amostras foram determinadas utilizando-se uma balança analítica eletrônica OHAUS, Modelo AR2140.

O porta-amostra que se utiliza no magnetômetro SQUID é um tubo plástico que apresenta resposta magnética extremamente baixa mesmo na presença de forte campo magnético aplicado. Um pequeno pedaço deste canudo é cortado para servir de envólucro para fixar a amostra no interior do tubo porta-amostra. Para que a amostra não se desloque da sua posição no canudo durante a medida, tufo de algodão são colocados no interior do envólucro (figura (2.3)).

2.1.1.2 Procedimento de Medida de Magnetização (Magnetômetro de SQUID)

Medidas de magnetização em função da temperatura em campo magnético fixo foram realizadas nos compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ no intervalo de temperatura entre 4 K e 300 K, usando o magnetômetro de SQUID. O objetivo destas medidas é a identificação da transição magnética que estes compostos apresentam em temperaturas próximas à 150 K, para todas as amostras estudadas, e a temperatura de compensação (T_{Comp}) para os compostos ferrimagnetos ($R = \text{Gd}$ e Ho).

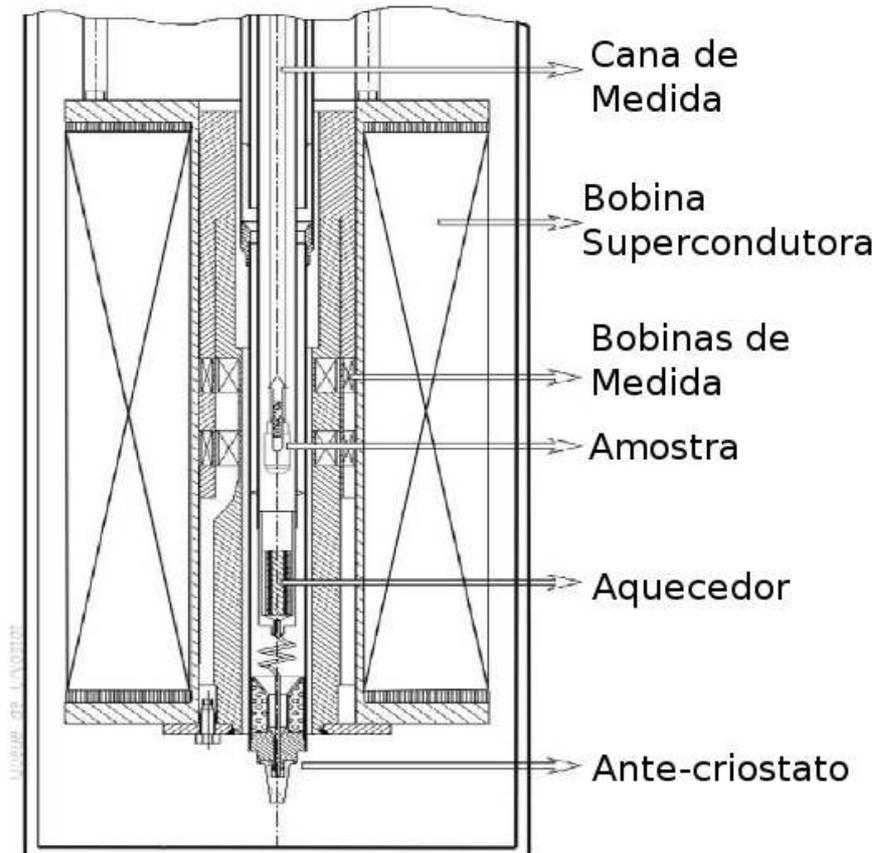


Figura 2.4: Componentes que formam a estrutura interna do criostato do magnetômetro de extração BS2.

2.1.2 Magnetômetro BS2

O magnetômetro de extração desenvolvido e construído no Instituto Néel (CNRS - Grenoble/França), denominado BS2 (Bobine Supraconductrice 2), foi utilizado nas experiências de magnetização em função do campo magnético nos compostos $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho). A figura (2.4) mostra os principais componentes que formam a estrutura interna do magnetômetro de extração BS2. Este equipamento pode operar em um intervalo de temperaturas de 1,7 K à 330 K e aplicar campos magnéticos de até 100 kOe. Uma bobina fabricada com um fio multifilamentar de uma liga de Nb-Ti (liga intermetálica supercondutora com $T_C \sim 9$ K e campo crítico superior $\mu_0 H_{c2}(4,2 \text{ K}) \sim 11$ T) é responsável por gerar o campo magnético. A intensidade do campo magnético a qual a amostra é submetida é determinada de forma indireta a partir da medida da corrente elétrica que flui em um circuito que está conectado em série com a bobina supercondutora.

A temperatura da amostra é controlada por um fluxo contínuo de gás He. A linha de gás He utilizada para o controle da temperatura da amostra é constituída pelo antecriostato,

que está em contato direto com o He líquido do banho térmico no dewar, um tubo capilar de aço inox, que conecta o reservatório de He líquido com o interior do antecriostato, e um aquecedor. Na saída do capilar existe uma válvula de Joule-Thomson que permite a obtenção de temperaturas inferiores à 4,2 K. Uma bomba está conectada à linha de He para diminuir a pressão dentro do espaço da cana de medida. O ajuste da temperatura na amostra é feito através do aquecimento do gás por um aquecedor que está conectado a um controlador de temperatura da LakeShore modelo 336. Um termômetro de CGR (Carbon Glass Resistor) e outro de platina determinam a temperatura do gás He logo após a passagem pelo aquecedor.

O magnetômetro BS2 usa a técnica de extração axial para medir o momento magnético das amostras. O método de extração consiste em deslocar a amostra, já magnetizada pela ação do campo aplicado, por entre bobinas detectoras (gradiômetro de 2ª ordem). Tal deslocamento causa uma variação no fluxo magnético que, por sua vez, induz uma força eletromotriz (ε) nas bobinas detectoras. A integração dessa diferença de potencial induzida sobre todo o deslocamento da amostra é realizada por um voltímetro integrador, a partir do qual é possível inferir a variação total do fluxo magnético ($\Phi = - \int \varepsilon(t)dt$). Conhecendo Φ pode-se por fim determinar o momento magnético da amostra (μ_m), uma vez que $\Phi \propto \mu_m$. O magnetômetro BS2 tem uma resolução de 10^{-7} Am² (10^{-4} emu) para detecção de momentos magnéticos.

Um software desenvolvido pelo corpo técnico do Instituto Néel controla toda a experiência, incluindo a transferência de He líquido.

2.1.2.1 Preparação das Amostras para Medidas de Magnetização (Magnetômetro BS2)

As medidas magnéticas nos composto RCo₁₂B₆ realizadas no magnetômetro BS2 foram feitas sobre uma pequena quantidade de pó. Um pedaço da amostra foi macerado até a obtenção de grãos da ordem de décimos de milímetro. Após esse processo, as massas das amostras foram determinadas utilizando-se uma balança analítica eletrônica.

Assim como no caso do magnetômetro SQUID, o porta-amostra que se utiliza no magnetômetro BS2 é constituído de material plástico que apresenta resposta magnética extremamente baixa na presença de campo magnético aplicado. O porta-amostra é uma peça de formato cilíndrico com rosca interna nas duas extremidades (figura (2.5)(a)). A rosca inferior é usada para fixar o porta-amostra na haste de transporte. Uma tampa com rosca externa é utilizada na parte superior do porta-amostra para fechá-lo. A amostra em forma de pó é colocada dentro do porta-amostra juntamente com uma pequena quantidade de algodão para evitar que a amostra se desloque de sua posição durante a medida, conforme mostrado na figura (2.5).

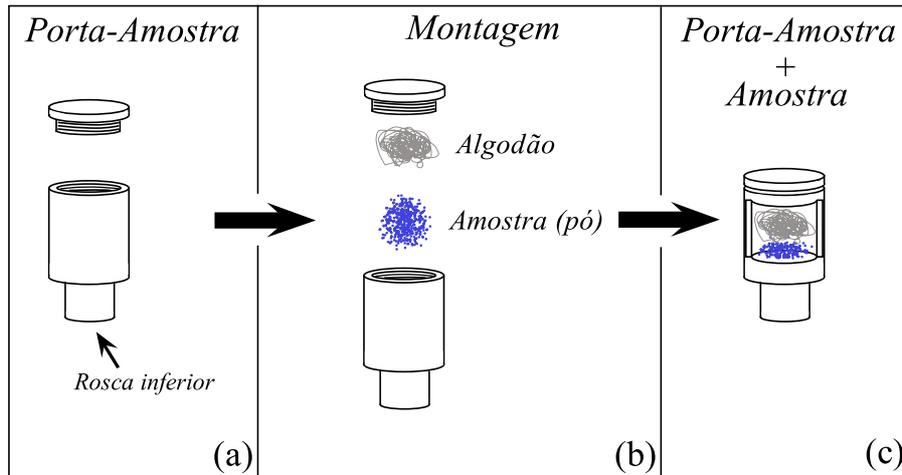


Figura 2.5: O painel (a) mostra o porta-amostra utilizado no magnetômetro de extração BS2 que é fabricado de material plástico com baixa resposta magnética. (b) Amostra em pó é inserida dentro do porta-amostra e fixada com auxílio de tufo de algodão. (c) Após fechar o porta-amostra, a tampa exerce uma pequena pressão sobre o conjunto (amostra + algodão) evitando um deslocamento da amostra durante a medida.

2.1.2.2 Procedimento de Medida de Magnetização (Magnetômetro BS2)

Todas as amostras dos compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho) foram submetidas a medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, mantendo-se a temperatura fixa. Para uma dada temperatura, a variação do campo magnético aplicado foi de 0 Oe até 10 kOe. O objetivo principal destas experiências foi a determinação da magnetização de saturação (M_S) e do campo magnético de saturação (H_S). Este procedimento foi realizado para diversas temperaturas. As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado são extremamente importantes para a análise das medidas de magneto-transporte.

2.2 Transporte Eletrônico

2.2.1 Plataforma PPMS

Medidas de resistividade elétrica, magnetorresistência e efeito Hall foram realizadas numa plataforma PPMS (Physical Properties Measurements System[®]), da empresa Quantum Design Inc. (EUA). Esse equipamento pode operar no intervalo de temperaturas entre 1,8 K e 400 K. Campos magnéticos entre 0 e ± 90 kOe podem ser aplicados. Existem diversos módulos (oferecidos como opcionais) que podem ser instalados no PPMS, tornando possível a medida de diversas propriedades físicas: magnetometria DC e AC, capacidade térmica, transporte térmico e transporte elétrico. Pode-se dividir o PPMS em três prin-

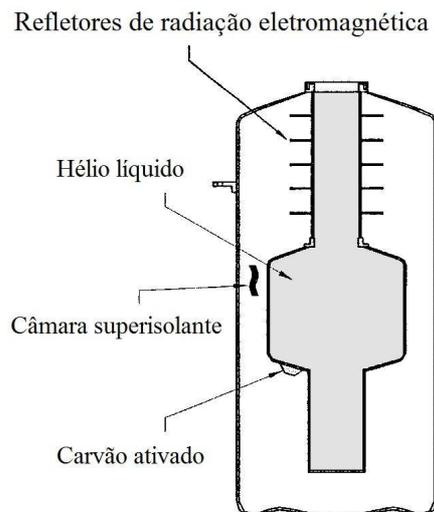


Figura 2.6: Corte transversal do dewar do PPMS. O dewar contém cinco refletores de radiação eletromagnética no pescoço, reservatório de hélio líquido com capacidade para 35 litros, depósito de carvão ativado e uma câmara evacuada revestida com uma camada superisolante

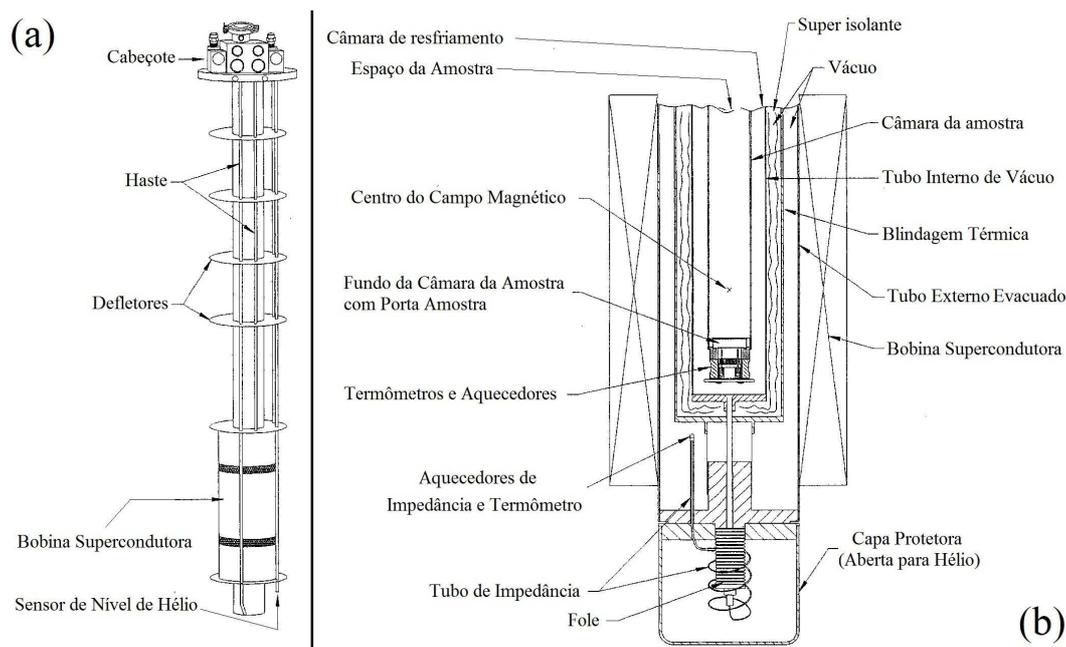


Figura 2.7: O painel (a) mostra a estrutura interna com os principais componentes da sonda do PPMS. (b) Corte transversal da região da bobina supercondutora mostrada no painel (a) e demais dispositivos de controle de temperatura.

cipais partes: criogenia, eletrônica base e módulos opcionais. A criogenia é formada por um criostato super-isolado contendo hélio líquido. A figura (2.6) ilustra a parte criogênica do equipamento.

Dentro do criostato estão o magneto supercondutor (Nb_3Sn), o sistema de termometria e a câmara de amostra. Estes itens podem ser vistos esquematicamente na figura (2.7).

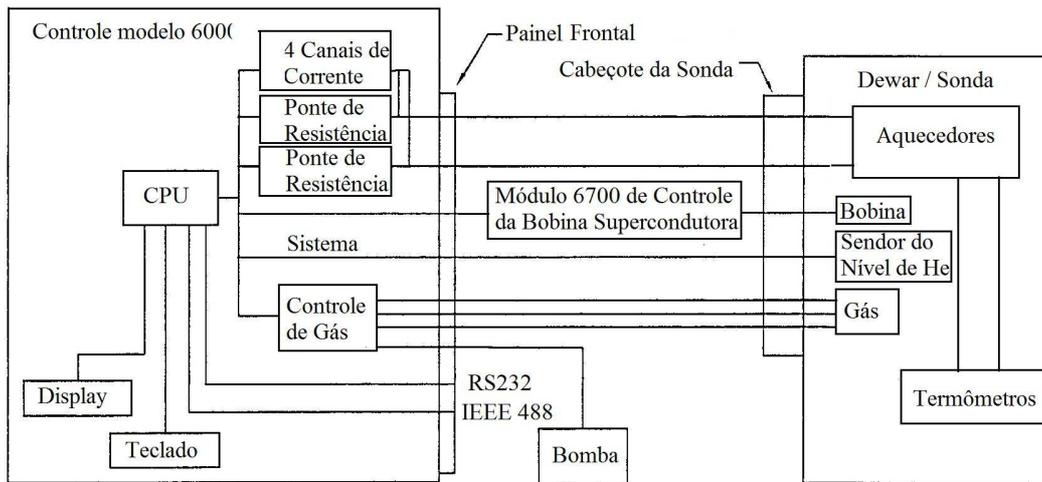


Figura 2.8: Diagrama em blocos do PPMS.

A eletrônica base é formada pelo módulo 6000, que é responsável por gerenciar todas as ações necessárias para o funcionamento do plataforma PPMS e das opções que podem ser adicionadas a esta. Apenas o procedimento de abastecimento de hélio é realizado manualmente. O controle dos três sensores de temperatura, do aquecimento do gás hélio, do sensor de nível de hélio líquido, da chave de fluxo de gás e do sistema de vácuo são feitos pelo módulo 6000. O controle da fonte de corrente para a bobina supercondutora é feita pelo módulo 6700. O diagrama em blocos do PPMS (figura (2.8)) ilustra de forma esquemática como os dispositivos são gerenciados pelo módulo 6000.

Um software desenvolvido pelo fabricante do equipamento pode ser usado para enviar os comandos para o módulo 6000 via computador que, por sua vez, controla o módulo 6700 e 7100 (módulo da fonte de corrente da bobina supercondutora e do transporte elétrico AC (ACT), respectivamente).

Para este trabalho, utilizou-se a módulo ACT, que faz uso da técnica de lock-in para a detecção do sinal de tensão na amostra. Essa técnica permite que se realize medidas de um sinal AC na presença de ruído, utilizando uma detecção síncrona (DS) e um detector sensível a fase (DSF) para aumentar a relação sinal/ruído. O sinal é modulado por uma frequência de referência e, depois, amplifica-se somente a componente do sinal de entrada, eliminando todas as outras frequências. O módulo 7100 pode operar com correntes de $10 \mu\text{A}$ à 2 A e tensões de $40 \mu\text{V}$ à 5 V .

2.2.1.1 Preparação das Amostras para Medidas de Transporte Elétrico no PPMS

As amostras de sistemas ferropnictídeos e boretos de cobalto foram submetidas a medidas de resistividade em função da temperatura e do campo magnético aplicado no PPMS.

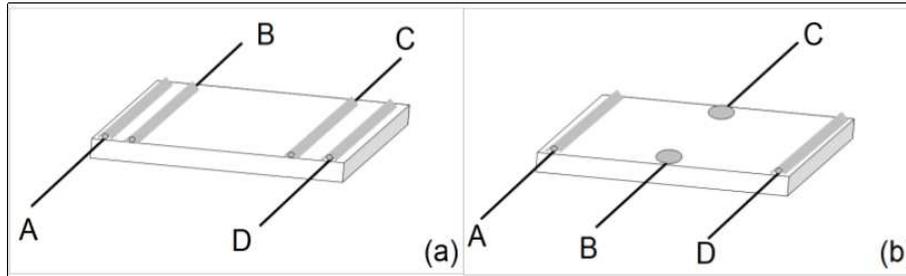


Figura 2.9: Disposição dos contatos elétricos na geometria (a) longitudinal e (b) transversal. Os contatos A e D são utilizados para a entrada e saída de corrente elétrica e os contatos B e C são usados para medir a tensão.

Para isso, foi necessário estabelecer contatos elétricos robustos frente às ciclagens em temperatura. Usou-se a técnica de quatro pontas. Os contatos externos (tiras A e D nas figuras (2.9)) são usados como entrada e saída de corrente e os contatos mais internos (tiras ou círculos B e C nas figuras (2.9)) são usados para medir a tensão.

Fios de cobre foram soldados com a técnica de solda ponto em todos os terminais e, logo após, aplicou-se cola prata para reforçar a solda ponto. Fez-se uso da energia térmica emitida por uma lâmpada incandescente de 100W para acelerar o processo de cura da cola prata.

2.2.1.2 Procedimentos de Medida para Medidas de Transporte Elétrico no PPMS

Medidas de resistividade elétrica, magnetorresistência e efeito Hall foram realizadas em 5 monocristais do composto BaFe_2As_2 com diferentes dopagens de Mn e em 3 policristais dos composto $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ (com $R = \text{Y, Gd e Ho}$). Para a realização destas medidas foi usada a plataforma PPMS. As medidas de resistividade elétrica cobriram uma faixa de temperatura de 2 K à 300 K e foram realizadas com uma taxa de variação da temperatura de 1 K/min. Para as medidas de magnetorresistência e resistividade de Hall em função do campo magnético aplicado, foram fixadas de cinco a oito temperaturas, dependendo da amostra, no intervalo entre 2 K e 200 K para os compostos BaFe_2As_2 e entre 2 K e 300 K para os compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$. Em todas as medidas de magneto-transporte a variação do campo magnético aplicado foi feita de forma contínua a uma taxa de 100 Oe/s e num intervalo de campo magnético entre -90 kOe e 90 kOe. O módulo para medida de transporte elétrico AC (ACT) do PPMS foi utilizado para estes experimentos.

2.2.2 Impedanciometria

A técnica de impedanciometria utilizada neste trabalho, que foi idealizada e concebida no Instituto de Física da UFRGS pelo Prof. Dr. Gilberto Fraga, pode ser dividida em três

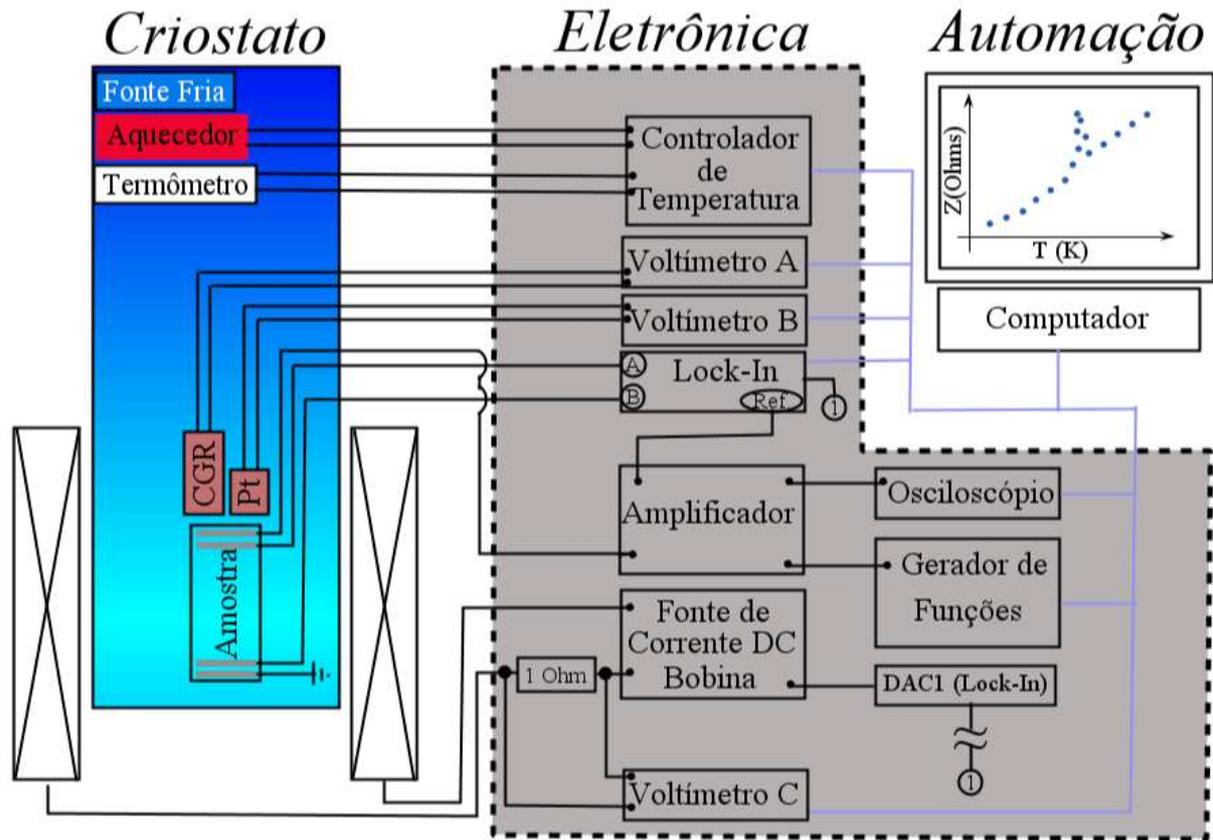


Figura 2.10: Diagrama esquemático mostrando os principais componentes da experiência de impedanciometria.

partes: Criogenia, Eletrônica e Automação, como mostra de forma esquemática a figura (2.10). Essa montagem experimental foi utilizada no estudo de transporte elétrico AC em uma larga faixa de frequências ($37 \text{ Hz} \leq \nu \leq 1,5\text{MHz}$) nos compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($R = \text{Y, Gd e Ho}$). Essa montagem experimental pode trabalhar em um intervalo de temperaturas entre 16 K e 310 K, e aplicar campos magnéticos de magnitude entre 0 e 400 Oe.

O campo magnético aplicado é gerado por um eletroímã de cobre que é alimentado por uma fonte de corrente contínua ($\pm 100 \text{ V} / 1 \text{ A}$), ambos fabricados no Instituto de Física (IF-UFRGS). A intensidade do campo magnético é determinada a partir da diferença de potencial medida (voltímetro C da fig. (2.10)) sobre um resistor padrão de 1Ω , que está em série com o magneto. Uma calibração feita previamente relaciona a intensidade do campo magnético com a corrente elétrica medida.

A criogenia dessa montagem experimental faz uso de um criorefrigerador de ciclo fechado de He gás, fabricado pela empresa Advanced Research Systems (ARS) (figura (2.11)(a)). Com esse sistema se pode alcançar a temperatura de 12 K nas proximidades do dedo-frio (haste de metal em contato térmico com o gás He a baixa temperatura - figura (2.11)(a)). Um controlador de temperatura da empresa Scientific Instruments ,

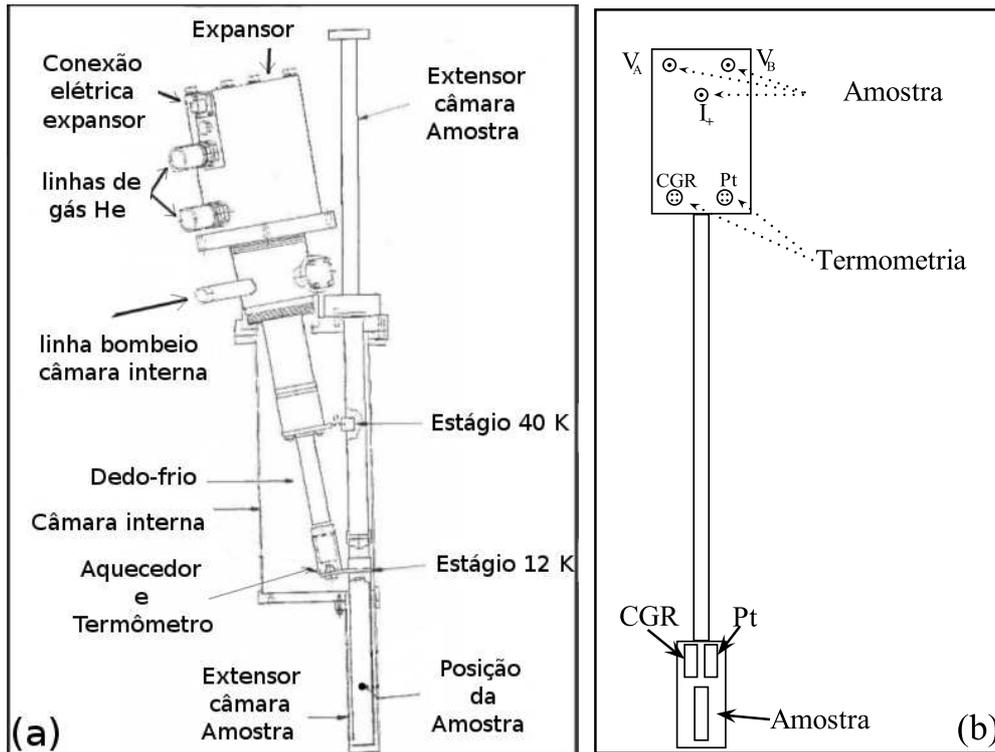


Figura 2.11: (a) Estrutura interna do criostato ARS contendo os principais componentes. (b) Cana de medida.

modelo 9650, conectado a um sensor de temperatura CGR (Carbon Glass Resistor) e um aquecedor, é usado para controlar a temperatura do banho térmico. A temperatura da amostra é determinada por dois termômetros, um CGR e uma platina (Pt-100), que estão em bom contato térmico com a mesma (2.10(b)).

O circuito da amostra, mostrado na figura (2.12), é formado por: (i) um Lock-In (Perkin, modelo 7260 que pode operar com frequências variáveis até o limite de 250 kHz ou, alternativamente, um modelo 7280 que opera até 1,8 Mhz), para medir a diferença de potencial entre os terminais de tensão da amostra; (ii) um osciloscópio (Tektronix, modelo TDS 1012B), para monitorar a corrente elétrica que passa no circuito da amostra; (iii) um amplificador (fabricação IF-UFRGS), para desacoplar o circuito da amostra do circuito da fonte de alimentação; (iv) um gerador de funções (Hewlett Packard, modelo 33120A) que fornece a tensão AC de alimentação do circuito da amostra. Um componente puramente resistivo em série com a amostra (figura (2.12)), no circuito interno do amplificador, fornece o sinal de referência para o lock-in e para o canal A do osciloscópio (V_R). Outra função importante do amplificador é permitir que exista apenas um único ponto de terra no circuito da amostra, que fica localizado no porta-amostras de cobre colocado na extremidade inferior da cana de medida (ver figura (2.11)).

O lock-in compara o sinal de referência (V_R) com o sinal de leitura sobre os terminais

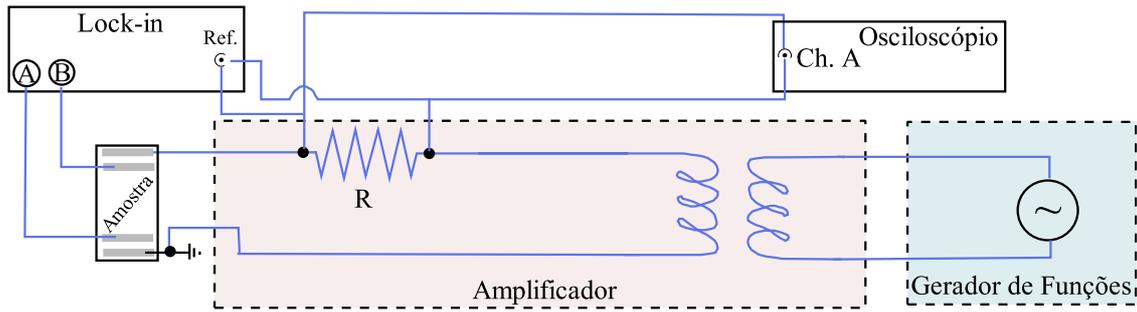


Figura 2.12: Esquema simplificado do amplificador da experiência de medidas de impedância.

de tensão ($V_A - V_B$) para determinar o ângulo de defasagem entre esses dois sinais. A grande vantagem do uso do lock-in é que esse equipamento permite que se possa medir sinais ac, de baixa intensidade, mesmo na presença de ruído. Além disso, o lock-in permite a medida simultânea dos sinais em fase (componente resistiva) e em quadratura (componente reativa) com relação à referência. Assim se pode determinar a impedância da amostra frente a uma corrente alternada.

Toda a experiência é automatizada e quase todos os equipamentos são interfaceados diretamente com o computador. A exceção é apenas a fonte de corrente DC da bobina que gera o campo magnético. Esta fonte é controlada de forma indireta pelo computador via saída DAC1 do Lock-In. O software de controle da experiência também foi desenvolvido pelo prof. Dr. Gilberto Fraga.

2.2.3 Procedimento de Medida

Medidas de impedância em função da temperatura, da frequência e do campo magnético foram realizadas apenas nos compostos $RCO_{12}B_6$ ($R = Y, Gd$ e Ho). A variação da impedância em função da temperatura foi estudada no intervalo entre 16 K e 300 K para diferentes frequências (37 Hz à 1,5 MHz). As medidas foram feitas empregando-se uma taxa de variação de temperatura de aproximadamente 1,5 K/min. Também foram feitas uma varreduras em frequência (37 Hz à 1,5 MHz), em campo magnético aplicado ($-400 \text{ Oe} < H < 400 \text{ Oe}$), para diferentes isotermas. O procedimento adotado para a preparação das amostras foi o mesmo apresentado na seção 2.2.1.1.

Capítulo 3

Materiais

Neste capítulo, apresenta-se algumas das propriedades físicas relevantes dos sistemas estudados nesse trabalho, bem como a descrição dos métodos de fabricação dos compostos intermetálicos de BaFe_2As_2 dopados com Mn, e de $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ (R= Y, Gd e Ho).

3.1 Compostos BaFe_2As_2 dopados com Mn

3.1.1 Família de Compostos ATM_2X_2

Essa seção contém uma breve descrição das propriedades estruturais e físicas da família ATM_2X_2 de compostos ternários intermetálicos que cristalizam na estrutura tetragonal do tipo ThCr_2Si_2 [47]. Alguns exemplos de sistemas desse grupo, em especial os compostos BaTM_2As_2 (TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu), e suas principais propriedades físicas são apresentados. Contudo, devido ao foco do presente estudo, uma descrição mais detalhada é feita para os casos TM = Mn e Fe. Segue-se com uma exposição sobre alguns sistemas de ferropnictídeos (BaFe_2As_2) com dopagem substitucional nos sítios do Fe e do Ba. No último item, apresenta-se o processo de fabricação dos monocristais de ferropnictídeos.

3.1.1.1 Sistemas BaTM_2As_2 (TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu)

3.1.1.1.1 Propriedades da Estrutura Cristalina

São conhecidos mais de 600 compostos intermetálicos que apresentam estrutura cristalina tetragonal descrita pelo grupo espacial I_4/mmm (No. 139)[47]. Alguns desses também pertencem à *família 122*. Essa família é representada pela fórmula molecular ATM_2X_2 , onde, de modo geral, A é um metal alcalino, alcalino terroso, lantanídeo ou terra-rara, TM é um metal de transição e X é um metalóide (elementos do grupo III, IV e V da tabela periódica). Cada átomo do elemento TM fica cercado por 4 átomos X colocados nos

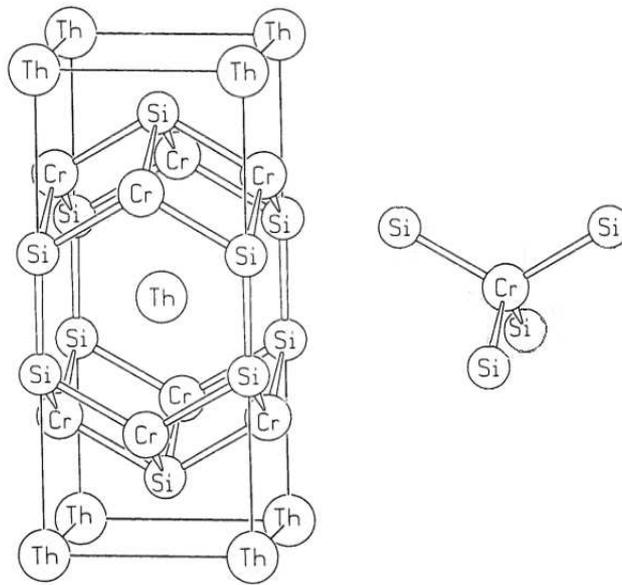


Figura 3.1: Célula unitária do composto ThCr₂Si₂[5] (esquerda) e tetraedro com Cr cercado por 4 átomos de Si (direita).

vértices de um tetraedro como o exemplo da figura (3.1). Esse sistema é formado pelo empilhamento de planos de TM-X separados pelo átomo A e conectados entre si pelo dímero X-X [47]. A intensidade da ligação covalente entre os metalóides modula a distância entre os planos de TM-X. Um exemplo da importância dos dímeros X-X é percebida no sistema SrCo₂Ge₂ no qual se observa um ferromagnetismo de ponto crítico quântico com a substituição de Ge por P. Tanto SrCo₂Ge₂ quanto SrCo₂P₂ são paramagnéticos, mas o enfraquecimento das ligações X-X relaxam a estrutura cristalina, levando o sistema para um estado predominantemente 2D e magneticamente ordenado quando uma quantidade de 30% à 70% de Ge é substituída por P[13].

As conexões entre os planos de TM-X também podem ser afetadas pela hibridização dos orbitais *d* com os orbitais *p*. Embora os sistemas BaTM₂As₂, com TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu, cristalizem na mesma estrutura [47], suas propriedades físicas são distintas. Essas diferenças são um reflexo, em boa parte, das mudanças geradas pela hibridização do As com o elemento de transição. O Cr e Mn, em particular, são os elementos de transição em que a hibridização *p-d* ocorre de forma mais eficaz. Esse acoplamento diminui a intensidade das ligações covalentes entre os dímeros de As causando um afastamento dos planos de TM-As e, conseqüentemente, aumentando o volume da célula unitária. Esse efeito é muito mais intenso para TM = Mn (como pode ser visto na figura (3.2)), o que dá origem a propriedades físicas completamente distintas das encontradas nos sistemas em que TM = Cr ou Fe.

A tabela (3.1) lista os parâmetros de rede e as estruturas cristalinas para os sistemas

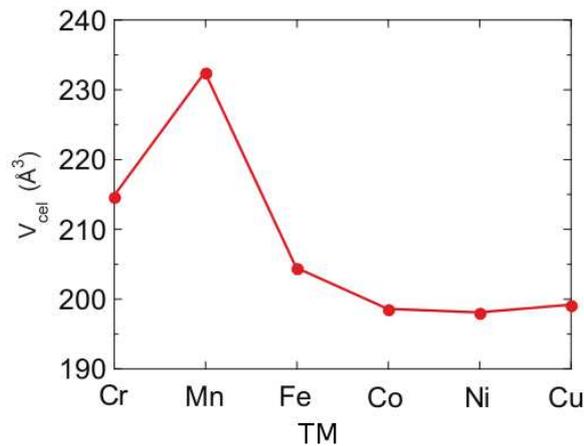


Figura 3.2: Volume da célula unitária tetragonal em temperatura ambiente para diferentes átomos de metal de transição $3d$ (TM) para o composto BaTM_2As_2 [47].

Tabela 3.1: Parâmetros de rede a e c , temperatura de transição estrutural e grupo espacial encontrados nos sistemas BaTM_2As_2 , com $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ e Cu . A estrutura cristalina e os parâmetros de rede para temperaturas inferiores à T_{Est} são indicados por asterisco (*).

BaTM_2As_2					
TM	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	T_{Est} (K)	Grupo espacial
Cr	3,9678	3,9678	13,632	–	$I4/mmm$
Mn	4,168	4,168	13,468	–	$I4/mmm$
Fe	3,962/(5,615)*	3,962/(5,574)*	13,017/(12,945)*	138	$I4/mmm/(Fmmm)^*$
Co	3,954	3,954	12,652	–	$I4/mmm$
Ni	4,147(6,517)*	4,147(6,459)*	11,619(6,444)*	130	$I4/mmm/(P\bar{1})^*$
Cu	4,412	4,412	10,193	–	$I4/mmm$

BaTM_2As_2 . Nos casos em que $\text{TM} = \text{Fe}$ e Ni , uma transição de fase estrutural de tetragonal para ortorrômbica ocorre em temperatura inferior à ambiente. A temperatura em que ocorre a mudança de fase é dominada T_{Est} e também é mostrada na tabela (3.1).

3.1.1.1.2 Estrutura de Bandas Eletrônicas

A estrutura de bandas calculada por Johnston e col. [48] para o composto $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_2\text{As}_2$ mostra a existência de um pequeno gap no nível de Fermi, da ordem de 60 meV para $x=0$ (ver figura (3.3)(a)). A estrutura de bandas não muda de forma significativa com o aumento da concentração de potássio, mas a energia de Fermi diminui, correspondendo ao comportamento descrito pelo modelo de banda rígida. Surge, em torno de ponto Γ da primeira zona de Brillouin, um bolsão de lacunas (figura 3.3 (a)). A densidade de estados

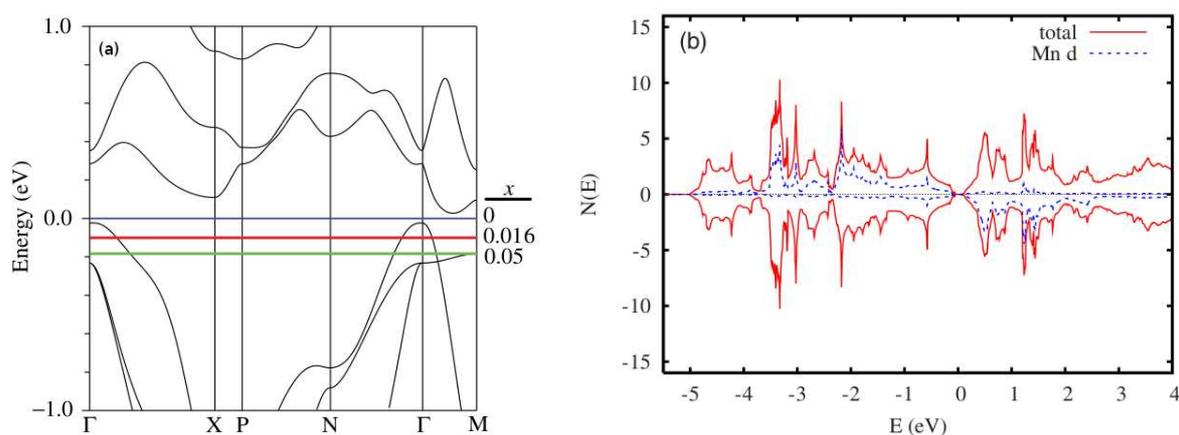


Figura 3.3: (a) Estrutura de bandas em torno da superfície de Fermi para o composto $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_2\text{As}_2$, com $x = 0, 0,016$ e $0,05$. (b) Densidade de estados eletrônico dependente da orientação de spin para o composto não dopado (BaMn_2As_2).

$N(E)$ para spins majoritários e minoritários calculada por LDA (Local Density Approximation) para o caso de $\text{TM} = \text{Mn}$ está mostrada na figura (3.3)(b)[48]. A diferença entre a $N(E)_{total}$ e a $N(E)_{Mn}$ se origina da contribuição dos estados p do As à banda de valência. Percebe-se que existe uma grande diferença entre as densidades de estados dependentes de spin no Mn indicando que há uma forte hibridização dependente de spin entre os átomos de Mn e As (Mn-As). Importante salientar que, nos casos em que o elemento $3d$ usado é o Fe, Co ou Ni, a hibridização $d-p$ é fraca e as ligações tem um caráter predominantemente iônico quando comparadas ao caso em que o elemento $3d$ é o Mn [49] [10].

Já o composto BaFe_2As_2 é um semimetal, no qual ocorre uma pequena superposição da banda de valência com a de condução. A estrutura de bandas calculada por Zhang e Singh (LDA - Local Density Approximation) para esse composto está mostrada na fig.(3.4) [50]. Pode-se ver que no centro da primeira zona de Brillouin (ponto Γ) existe uma banda de lacunas enquanto que nas proximidades do ponto X há uma banda de elétrons. O composto em que $\text{TM} = \text{Cr}$ apresenta uma estrutura de banda muito similar a do sistema em que $\text{TM} = \text{Fe}$, resultando em propriedades elétricas e magnéticas muito semelhantes. A presença de duas bandas com baixa densidade de portadores dá origem à resistividade elétrica com magnitudes maiores do que a encontrada em metais clássicos, como mostra a figura (3.5) para o composto BaFe_2As_2 .

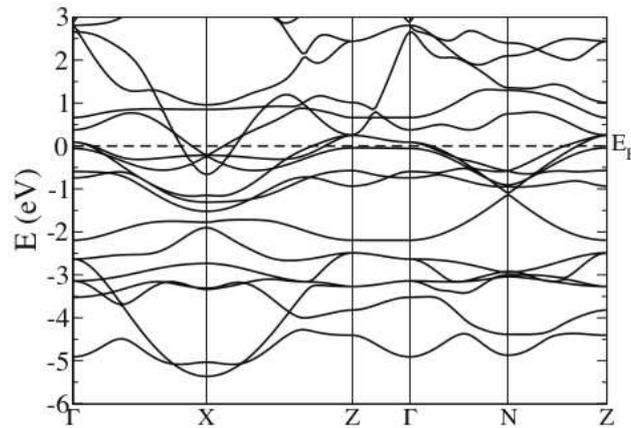


Figura 3.4: Estrutura de bandas nas proximidades da energia de Fermi (E_F) calculada pelo método de aproximação de densidade local (LDA) para o composto BaFe_2As_2 [47] na fase tetragonal. Pode-se ver claramente uma banda de lacunas no ponto Γ e de uma banda de elétrons no ponto X .

Tabela 3.2: Comportamento elétrico, temperatura de transição de fase magnética (T_N) e tipo de ordem magnética para os compostos BaTM_2As_2 , com $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ e Cu . Notação: SC - supercondutor, AF/L - antiferromagneto de momentos localizados, SDW- onda de densidade de spin, P-paramagnético e D-diamagneto.([†]) Temperatura de transição supercondutora.

BaTM_2As_2			
TM	Comp. elétrico	T_N (K)	Ordem mag
Cr	metálico		SDW
Mn	isolante	625	AF/L
Fe	metálico	138	SDW
Co	metálico	–	P
Ni	metálico/SC	$0,7^\dagger - 130$	SC - SDW
Cu	metálico	–	D

3.1.1.1.3 Propriedades Magnéticas e Elétricas

Os compostos BaTM_2As_2 , onde $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ e Cu , apresentam comportamento metálico, tendo apenas como exceção o caso em que $\text{TM} = \text{Mn}$, que é um semicondutor. Quando $\text{TM} = \text{Ni}$, observa-se supercondutividade em temperaturas inferiores à 0,7 K [51]. Com relação às propriedades magnéticas, pode-se separá-los como antiferromagnetos ($\text{TM} = \text{Cr}$ [10], Mn [49], Fe [15] e Ni [51]), diamagneto ($\text{TM} = \text{Cu}$ [11]) e paramagneto nas proximidades de ponto crítico quântico ($\text{TM} = \text{Co}$)[12] (ver tabela (3.2)). O estado fundamental do composto BaMn_2As_2 apresenta um antiferromagnetismo de momentos magnéticos localizados com moderado gape semicondutor [49], enquanto que os compostos com $\text{TM} = \text{Cr}$ e Fe apresentam um estado fundamental metálico com um ordenamento antiferromagneto do tipo onda de densidade de spin (SDW).

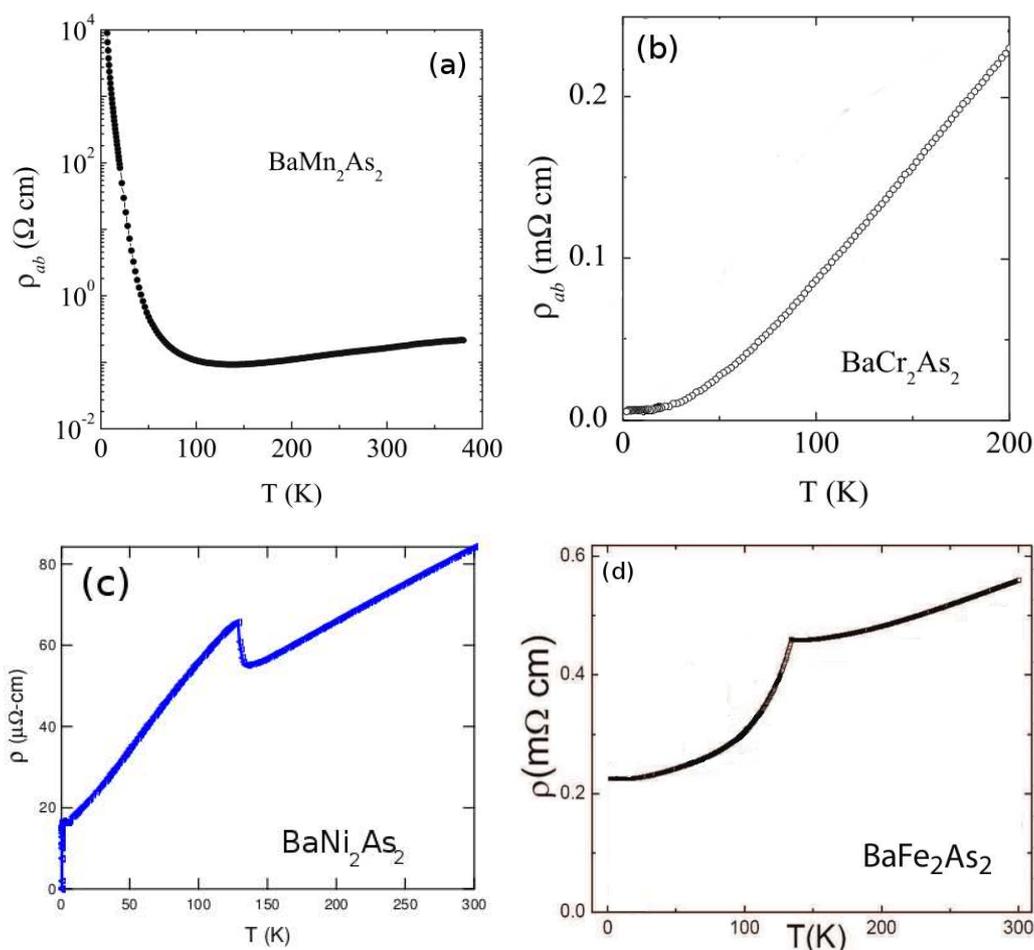


Figura 3.5: Dependência da resistividade no plano ab em função da temperatura nos compostos BaTM₂As₂ (para TM = Mn(a) [49], Cr(b) [10], Ni(c) [51] e Fe(d) [47]). A transição magnética que é praticamente coincidente com a distorção ortorrômbica é claramente visível nos casos TM = Ni e Fe.

A condutividade em baixas temperaturas no sistema BaMn₂As₂ é do tipo hopping, como mostra a figura (3.5)(a). Para temperaturas intermediárias, o transporte se dá por ativação térmica com um gape de aproximadamente 30 meV [52]. Acima de 150 K, a resistividade passa a aumentar com a temperatura, tal como num metal.

Johnston e colaboradores [52] sugerem que o comportamento metálico pode ser atribuído a uma forte diminuição da mobilidade dos portadores com o aumento da temperatura. Contudo, para que se observe um comportamento do tipo metálico, a taxa de diminuição das mobilidades deveria ser maior que a taxa de aumento da concentração de portadores, na medida em que se aumenta a temperatura. O composto BaCr₂As₂ apresenta um comportamento metálico [10] em uma larga faixa de temperaturas (ver (3.5)(b)). A transição estrutural (tetragonal-ortorrômbica) e magnética aparece claramente nas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura nos sistemas BaNi₂As₂ ($T \approx 130$ K) e

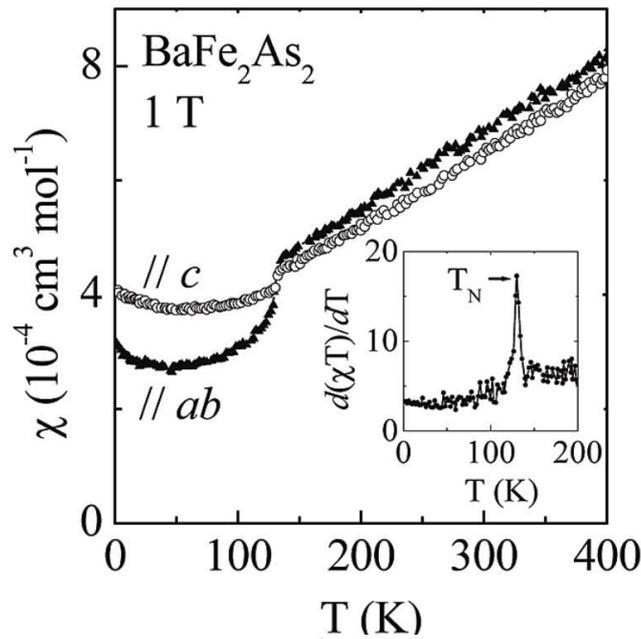


Figura 3.6: Dependência da susceptibilidade magnética no plano ab e ao longo do eixo c em função da temperatura do composto BaFe_2As_2 [54]. No inserto, derivada do produto χT em relação à temperatura (derivada de Fisher, $d(\chi T) / dT$), determinando T_N do composto BaFe_2As_2 [54].

BaFe_2As_2 ($T \approx 138$ K), como mostram as figuras (3.5)(c) e (d), respectivamente.

O antiferromagnetismo encontrado no BaFe_2As_2 é do tipo onda de densidade de spin (SDW), observado pela primeira vez no metal Cr [53]. Em altas temperaturas ($T > T_N$), o sistema apresenta uma susceptibilidade proporcional à temperatura, que não é um comportamento típico de um paramagneto de Pauli (independente de T) nem de Curie-Weiss ($\chi \sim 1/T$) (ver figura (3.6)) [54].

O antiferromagnetismo de banda consiste no desenvolvimento de uma superestrutura que tem uma periodicidade modulada por uma onda de densidade de spin. Se essa periodicidade magnética for um múltiplo do parâmetro da rede cristalina, diz-se que é comensurável, de outra forma é denominada incomensurável. Para o caso do BaFe_2As_2 uma ordem SDW comensurável é observada, mudando para incomensurável na medida em que Fe é substituído por Co no composto [15]. Concomitantemente ao ordenamento SDW, momentos magnéticos se formam nos átomos de Fe, os quais se alinham de forma complexa, porém globalmente antiferromagnética, na fase ordenada. A forte correlação entre a estrutura cristalina e a estrutura magnética fica evidente na mudança que ocorre na orientação dos momentos de Fe quando se passa da fase tetragonal para a ortorrômbica (fig. (3.7)(a)). Na fase tetragonal os momentos magnéticos do Fe formam uma estrutura do tipo stripe ao longo da direção $[1\bar{1}0]$. O ordenamento antiferromagnético ocorre ao longo da direção $[110]$ como mostra a fig. (3.7)(a). Dentro da fase ortorrômbica os momentos

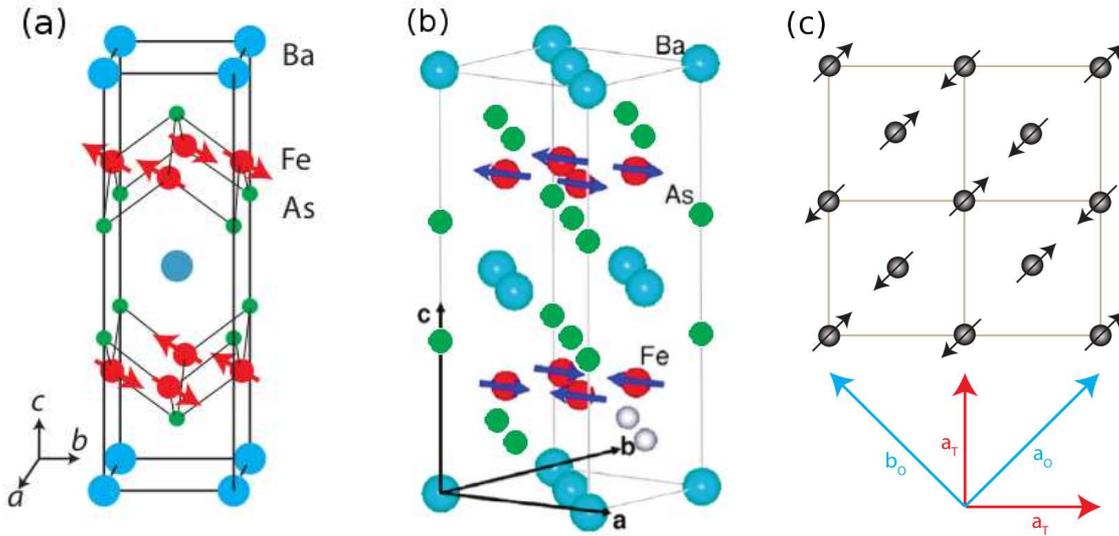


Figura 3.7: (a) Comparação das estruturas magnéticas do BaFe₂As₂ na fase tetragonal e (b) ortorrômbica indicando a direção dos momentos magnéticos [47]. (c) Estrutura magnética no plano para as fases tetragonal(a_T e a_T) e ortorrômbica(a_o e b_o) [15].

do Fe apresentam uma ordem ferromagnética ao longo do eixo b e antiferromagnética ao longo do eixo a (fig. (3.7)(b)).

Embora a maioria dos trabalhos encontrados na literatura assumam que a ordem magnética estabelecida nos ferropnictídeos seja do tipo onda de densidade de spin (SDW), não há um consenso sobre a origem microscópica do magnetismo nesses sistemas. Ainda não se sabe ao certo se o magnetismo surge devido às correlações eletrônicas, como no caso do metal Cr, ou se é dominado por contribuições de momentos magnéticos quase localizados induzidos por excitações eletrônicas incoerentes, tal como no estado antiferromagnético isolante encontrado nos óxidos de Cu[55]. Contudo, muitos pesquisadores usam um Hamiltoniano de Heisenberg levando em conta as interações de primeiros e segundos vizinhos para descrever o magnetismo dos ferropnictídeos [47].

A figura (3.8) ilustra as diferenças entre as estruturas magnéticas determinadas por difração de nêutrons para os compostos BaMn₂As₂ e BaFe₂As₂ [47]. Embora esses compostos cristalizem com a mesma estrutura cristalina, a ordem magnética que neles se estabelece é distinta. O antiferromagnetismo encontrado quando TM = Mn é de momentos magnéticos localizados, alinhados ao longo do eixo c ($\mu \parallel c$) com uma estrutura do tipo G, como mostra a figura (3.8) [9]. Esse comportamento se deve principalmente ao caráter bidimensional dos planos de MnAs, discutido anteriormente.

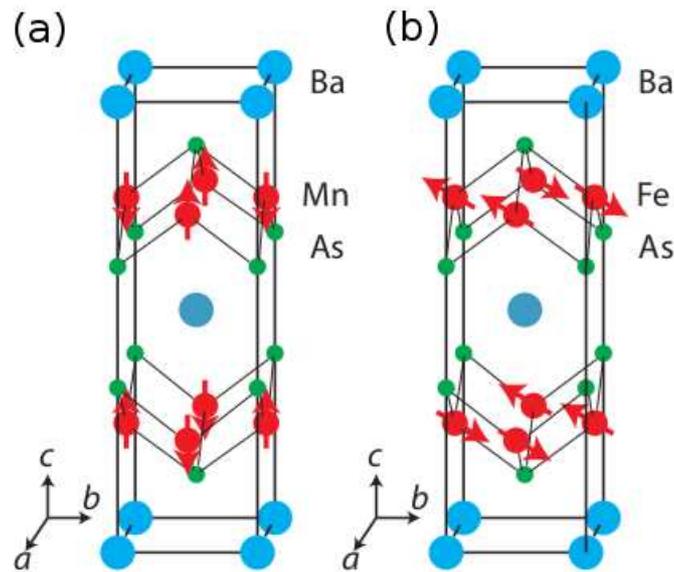
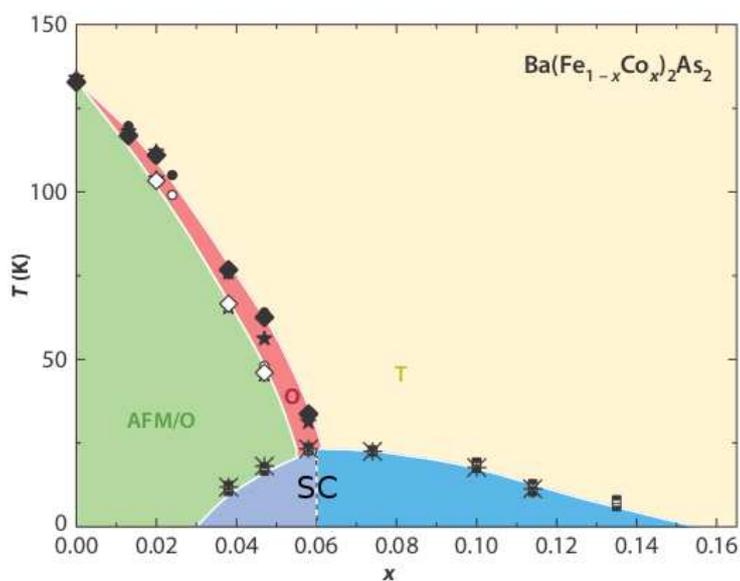


Figura 3.8: Comparação entre as estruturas magnéticas do BaMn_2As_2 e BaFe_2As_2 [47]. Na temperatura ambiente ambos os sistemas cristalizam em uma estrutura tetragonal do tipo ThCr_2Si_2 . As setas indicam as direções dos momentos magnéticos dos átomos de Fe ou Mn em uma estrutura antiferromagnética. (a) No BaMn_2As_2 os momentos estão alinhados ao longo do eixo c . (b) No BaFe_2As_2 os momentos estão no plano basal (ab).

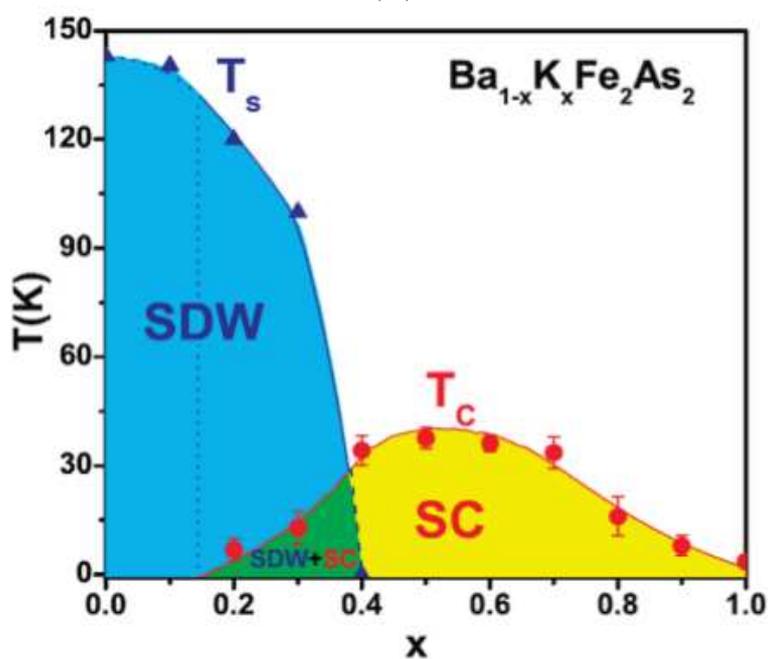
3.1.1.2 Doping no ferropnictídeo BaFe_2As_2 : supercondutividade e outros efeitos

Assim como a grande maioria dos compostos ATM_2X_2 [8], os sistemas AFe_2As_2 não apresentam o fenômeno da supercondutividade. Contudo, descobriu-se que quando adequadamente dopados a supercondutividade é observada. O primeiro sistema da *família 122* em que se observou o estado supercondutor foi o BaFe_2As_2 (Ba-122) dopado com K [7] e logo em seguida com Co [15]. No primeiro caso, o potássio substitui o bário dando origem ao sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. No segundo caso, o Co substitui o Fe e obtém-se $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}_2$. A dopagem com K gera lacunas entre os planos de Fe-As enquanto que a dopagem com Co adiciona elétrons nesses planos. Esse sistema não se limita apenas aos dopantes K e Co, e Ba como elemento espaçador. Pode-se utilizar outros elementos como dopantes, tais como Rb e Ni, por exemplo.

O sistema AFe_2As_2 não dopado apresenta transições de fase estrutural (de tetragonal para ortorrômbica) e magnética (de paramagnética para antiferromagnética), conforme a temperatura diminui. A dopagem, seja entre ou nos planos de Fe-As, causa progressivamente a supressão das transições estrutural e magnética, como pode ser visto no diagrama de fases das figuras (3.9)(a) para $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ e (3.9)(b) para $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Em especial, à medida que se aumenta a quantidade de Co, a transição estrutural passa a



(a)



(b)

Figura 3.9: Diagrama de fases “temperatura versus concentração de dopante” para os sistemas: $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (a) e $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (b) [15].

ocorrer em temperatura levemente superior à temperatura de transição magnética.

A dopagem por lacunas entre os planos de Fe-As se mostra eficaz para promover a supercondutividade ($\text{Ba}_{1-x}\text{B}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$; B = K [7] ou Rb [7]). Porém, o mesmo não acontece nos plano de FeAs. Pode-se inserir lacunas no Ba-122 com a substituição de Mn ou Cr

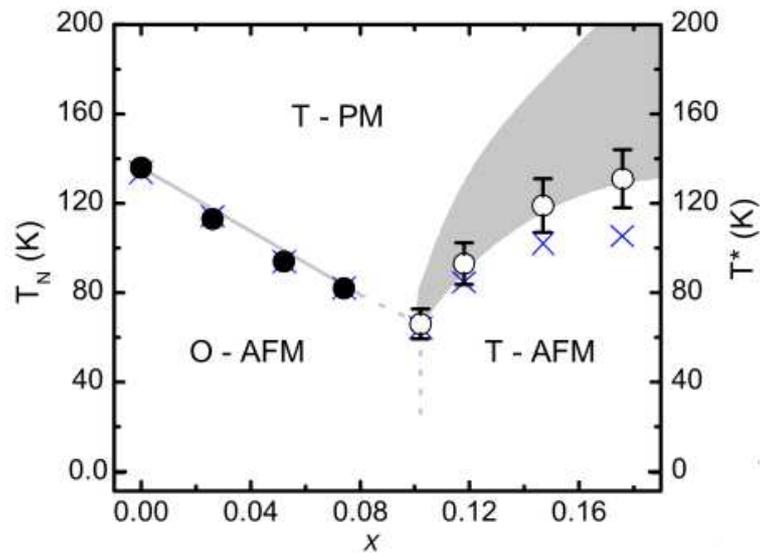


Figura 3.10: Diagrama de fase composicional para o sistema $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ determinado por medidas de difração de nêutrons e de raios-X. Os círculos fechados representam as temperaturas de ordem magnética T_N . A região hachurada representa a temperatura na qual os picos relacionados às estruturas magnéticas aparecem nas experiências de difração de nêutrons. Os círculos abertos representam a temperatura T^* que indica a temperatura na qual se encontra a menor largura de pico. A temperatura de transição determinada pela derivada da resistividade em relação à temperatura está indicada como X. A linha pontilhada delimita a região no diagrama de fases na qual a estrutura ortorrômbica é encontrada[56].

[47] nos sítios do Fe, causando a supressão das transições estrutural e magnética, porém sem estabilizar o estado supercondutor (ver fig. (3.10)). Esse resultado sugere que a supercondutividade nos ferropnictídeos não deriva da simples supressão das transições de fase magnética e estrutural.

O aparecimento de supercondutividade com a dopagem nos planos de FeAs mostra que os ferropnictídeos constituem uma classe de supercondutores robustos com relação à desordem nos planos onde se acredita que a supercondutividade é gerada. Esse resultado é oposto ao encontrado nos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica, nos quais a desordem nos planos de Cu-O_2 tende a destruir o estado supercondutor. Além disso, as modificações causadas pelas substituições nos planos de FeAs se mostram mais eficazes para a obtenção da supercondutividade do que aquelas causadas pelas substituições entre os planos. Com aproximadamente 7% de Co (com relação ao conteúdo de Fe) se atinge a condição ótima de dopagem por elétrons, e máxima temperatura crítica supercondutora ($T_C = 22 \text{ K}$ - $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$), contra aproximadamente 50% de K para dopagem por lacunas no sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_C = 38 \text{ K}$) [47]. Essa diferença pode estar associada à perturbação que cada dopante causa na interação Fe-Fe.

3.1.2 Fabricação das Amostras

O presente estudo foi realizado em monocristais de $\text{Ba}(\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ crescidos (sem auto-fluxo), usando uma técnica de cristalização em alta temperatura [56]. Os compostos FeAs e MnAs em pó e pequenos pedaços de Mn foram misturados de acordo com a razão $\text{Ba}:\text{FeAs}:\text{MnAs} = 1:4(1-x):4x$. A mistura foi preparada em um cadinho de alumina. Um segundo cadinho contendo lã de quartzo foi usado para tampar o primeiro e ambos foram selados em um tubo de quartzo e mantidos a uma pressão de 1 atm de Ar. O tubo de quartzo foi aquecido até 1180°C , mantido nesta temperatura por 2 horas e depois resfriado até 1000°C por 36 horas. Nesse estágio o excesso de FeAs/MnAs é decantado. As dimensões típicas dos cristais produzidos são $3 \times 1,6 \times 0,11 \text{ mm}^3$. Mais informações sobre o método de preparo das amostras são fornecidas na referência [57]. As amostras para este estudo foram cedidas pelo Dr. Sergey L. Bud'ko da Universidade do Estado de Iowa, nos Estados Unidos.

3.2 Compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ com $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho

3.2.1 Família de Compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$

Nesta seção será feita uma breve descrição das propriedades estruturais e eletrônicas da família de compostos de boreto de cobalto $\text{RTM}_{12}\text{B}_6$ (R é um lantanídeo ou o ítrio e TM é um metal de transição) que cristalizam na estrutura romboédrica do tipo $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$. Uma atenção especial será dada para os sistemas em que $\text{TM} = \text{Co}$ e $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho , uma vez que tais sistemas são objeto de estudo desta Tese. Na sequência, apresenta-se o processo de fabricação das amostras policristalinas.

3.2.1.1 Propriedades da Estrutura Cristalina

Os compostos intermetálicos $\text{RTM}_{12}\text{B}_6$ cristalizam em uma complexa estrutura de simetria romboédrica, do tipo $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$, grupo espacial $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ($n^\circ.166$), mostrado na figura (3.11) [58][59]. Nesse arranjo cristalino, o elemento terra-rara (R) ocupa somente um sítio, denominado de sítio 3a (notação de Wyckoff). O mesmo acontece com o átomo de boro (B), que está localizado no sítio 18h. Entretanto, os átomos do metal de transição $3d$ (TM) podem ocupar dois sítios cristalográficos não equivalentes: 18g e 18h.

A existência de dois sítios não equivalentes para o elemento TM dá origem a propriedades físicas interessantes nos compostos onde $\text{TM} = \text{Co}$. O ambiente atômico é completamente distinto em cada sítio do metal de transição $3d$, embora esses sítios te-

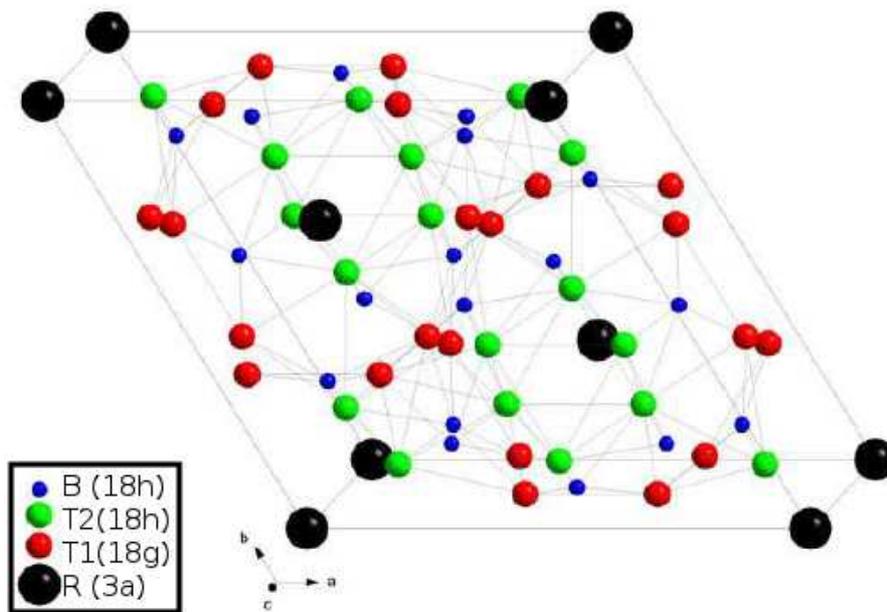


Figura 3.11: Estrutura cristalina $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ (grupo espacial $\text{R}\bar{3}\text{m}$, $n^\circ.166$)[60]

Tabela 3.3: Informações das posições atômicas para o compostos $\text{RTM}_{12}\text{B}_6$ [60].

$\text{RTM}_{12}\text{B}_6$						
Sítio	Wyckoff	x	y	z	n^0 . vizinhos	Tipos de vizinhos
R	3a	0	0	0	24	12 TM_1 , 6 TM_2 e 6 B
TM_1	18g	0,36840	0	0,5	13	3 TM_1 , 4 TM_2 , 4 B e 2 R
TM_2	18h	0,42380	0,57620	0,03550	13	4 TM_1 , 5 TM_2 , 3 B e 1 R
B	18h	0,47547	0,52453	0,29123	8	4 TM_1 , 3 TM_2 e 1 R

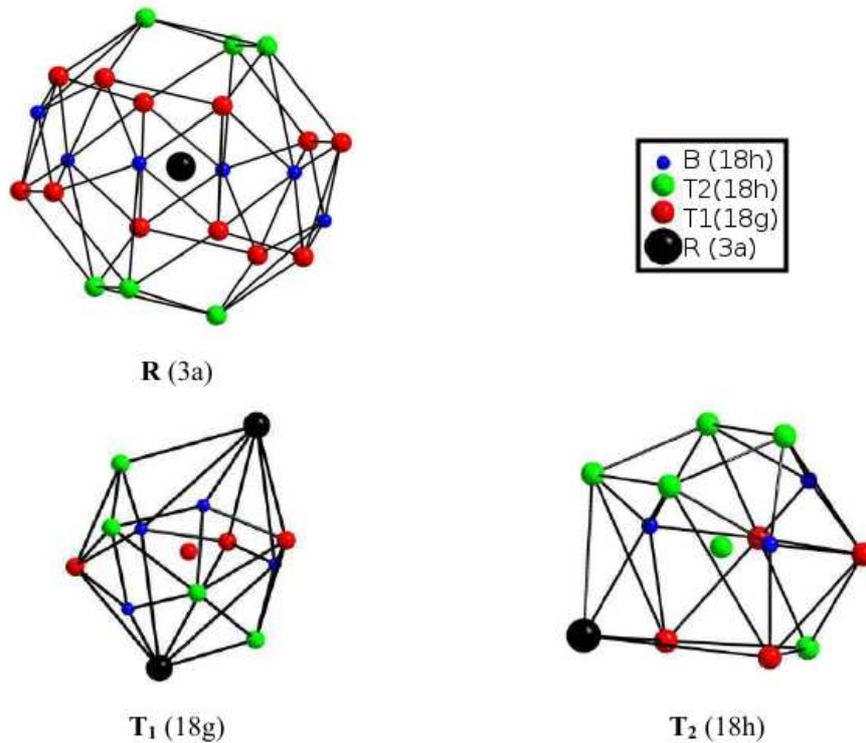


Figura 3.12: Poliedros que representam a vizinhança dos elementos $\text{R}(3a)$, $\text{TM}_1(18g)$ e $\text{TM}_2(18h)$ [60].

tenham o mesmo número de vizinhos. Na tabela (3.3), a qual contém informações sobre os sítios cristalográficos para o composto $\text{RTM}_{12}\text{B}_6$, observa-se que nas vizinhanças da posição TM_1 existe um átomo de B e um átomo de R a mais do que no sítio TM_2 . Nesse último, os elementos B e R são substituídos por um elemento TM_1 e outro TM_2 .

A figura (3.12) mostra os poliedros de coordenação para os sítios do metal de transição TM e do elemento R. Para o caso do composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, o volume dos poliedros para os sítios 18g e 18h do Co são similares, sendo $10,78 \text{ \AA}^3$ e $10,64 \text{ \AA}^3$, respectivamente. Já o volume do poliedro que envolve o átomo de Y é 3 vezes maior do que para os sítios do Co ($V_Y = 32,17 \text{ \AA}^3$) [60].

O estudo dos efeitos estruturais da substituição do elemento R no composto $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$

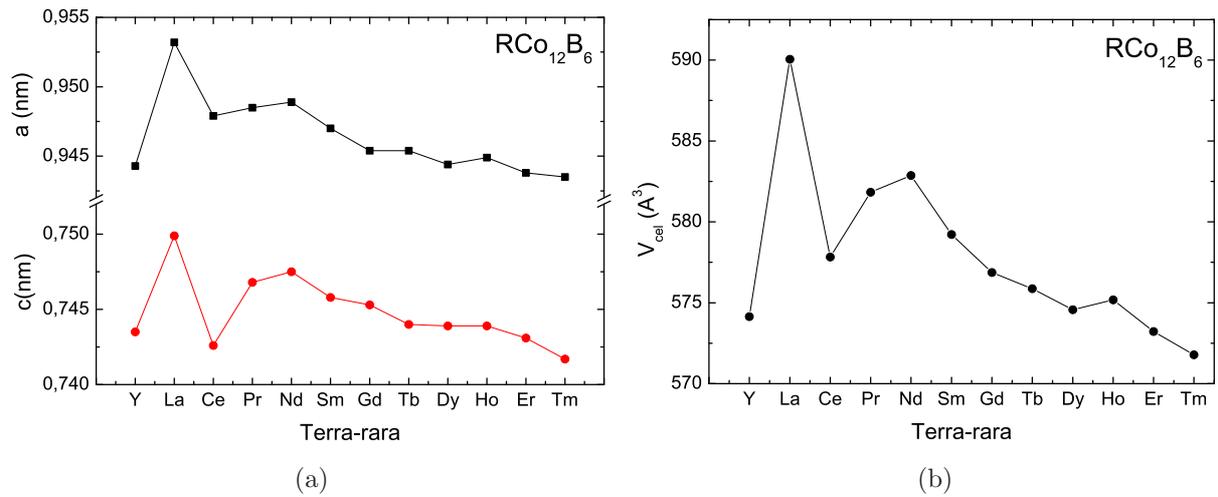


Figura 3.13: (a) Parâmetros da rede cristalina e (b) volume da célula unitária em função do elemento R para o composto $R\text{Co}_{12}\text{B}_6$ ($R = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ e Tm)[59].

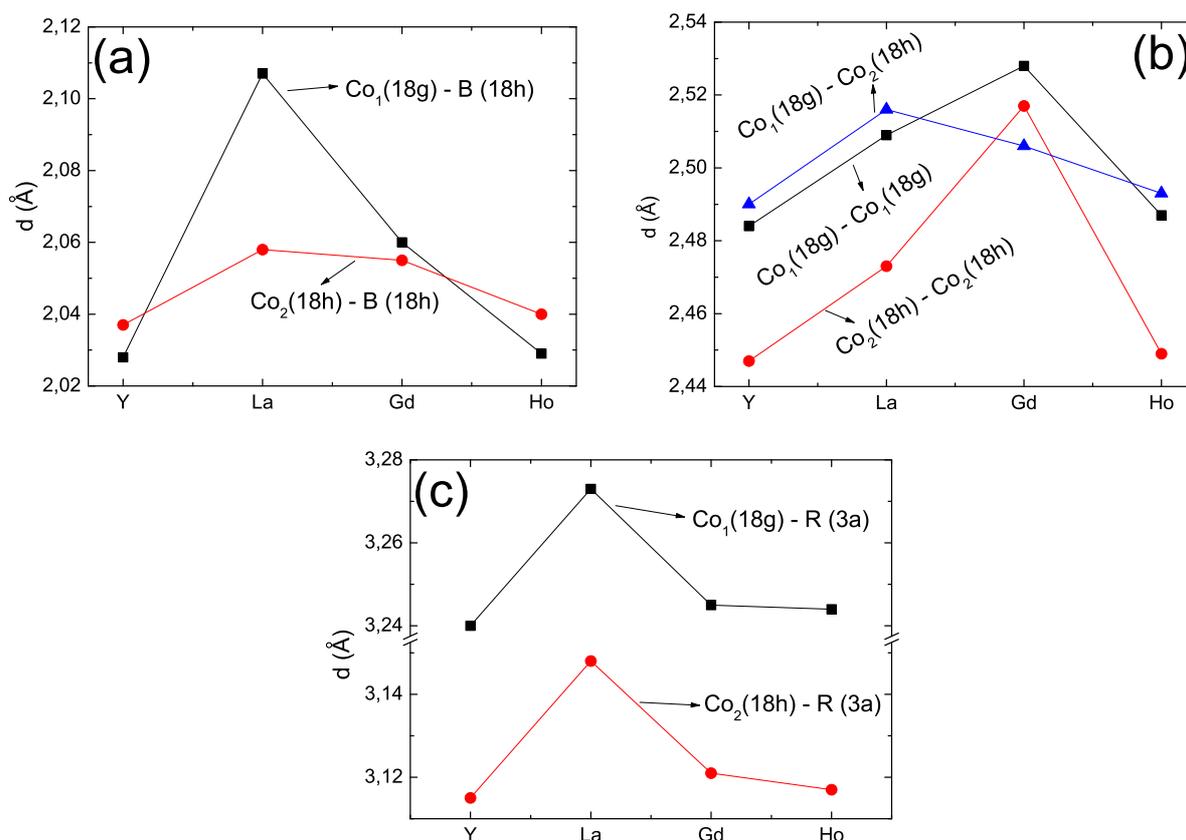
foi realizado por Buschow e colaboradores [59] para toda a série de lantanídeos mais o elemento Y. Eles verificaram que os parâmetros da rede cristalina (a e c) e o volume da célula unitária, com exceção para o Y e Ce, diminuem com o aumento da massa atômica do elemento R, como mostra na figura (3.13) [59]. Também observaram uma redução anômala e significativa do parâmetro c e, conseqüentemente, do volume da célula unitária para $R = \text{Ce}$. Essa anomalia foi objeto de estudo de H. Mariot e colaboradores [61] que mostraram, via técnica de absorção de raios-X, que o Ce apresenta uma valência efetiva igual a $3,15+$ no $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$. Segundo estes autores, a valência intermediária, neste caso, é resultado da hibridização dos orbitais $4f-5d$ [61]. Estes autores sugerem que há uma forte anisotropia na distribuição eletrônica do íon de Ce, a qual daria origem à anomalia observada em apenas uma das orientações cristalográficas.

A tabela (3.4) contém informações sobre as distâncias interatômicas entre os primeiros vizinhos para os compostos $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ e $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$. A menor distância entre os átomos Co e B é da ordem de $2,04 \text{ \AA}$ para $R = \text{Y}$ e $2,06 \text{ \AA}$ para $R = \text{La}$. Essa distância é menor que a soma do valor dos raios metálicos do Co e B ($\sim 2,172 \text{ \AA}$), indicando que existe um recobrimento entre a banda p do B e a banda d do Co. Essa hibridização $p-d$ ocorre em ambos sítios do Co, contudo com maior intensidade no sítio 18h [60].

A figura (3.14) apresenta as distâncias interatômicas entre os íons de Co-B, Co-Co e Co-R para alguns compostos da família $R\text{Co}_{12}\text{B}_6$ com ($R = \text{Y, La, Gd}$ e Ho). Para a maioria das distâncias interatômicas, o máximo ocorre para o composto no qual $R = \text{La}$, o que é esperado uma vez que o La é o elemento com o maior raio metálico dentre os terras-raras. Entretanto, o que chama a atenção é a presença de um máximo na distância

Tabela 3.4: Informações das distâncias atômicas entre os primeiros vizinhos para os compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}$ e La) [60].

$\text{YCo}_{12}\text{B}_6$				
Átomo	Co_1 (18g)	Co_2 (18h)	B (18h)	Y
Y (3a)	3,240	3,115	3,141	–
Co_1 (18g)	2,484	2,490	2,028	3,240
Co_2 (18h)	2,490	2,447	2,037	3,115
B (18h)	2,028	2,037	2,971	3,141


 Figura 3.14: (a) Distâncias entre Co - B , (b) Co - Co e (c) Co - R para os compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}$, La , Gd , e Ho). Dados compilados do trabalho de Diop [60].

entre os átomos de Co de um mesmo tipo de sítio quando $\text{R} = \text{Gd}$.

Outro aspecto importante a ressaltar na figura (3.14) é a pequena variação das distâncias entre os átomos de Co e de B , para ambos sítios do Co , com a substituição do elemento R . Isto confirma a existência de um recobrimento dos orbitais p do B com os d do Co nessa família de compostos, ou seja, há uma forte hibridização p - d .

O estudo da substituição do elemento TM na estrutura cristalina realizado no composto $\text{GdCo}_{12-x}\text{Fe}_x\text{B}_6$ mostrou que, dentro dos limites de solubilidade do Fe nesse sistema, o

volume da célula unitária aumenta linearmente com a substituição de Co por Fe [62].

3.2.1.2 Propriedades Magnéticas e Elétricas

Nos compostos intermetálicos onde há a presença de metais de transição (TM) com camada 3d incompleta e terras-raras (R), existem 3 tipos possíveis de interações magnéticas: (i) entre os momentos magnéticos da sub-rede de terras-raras (interação R-R); (ii) entre os momentos magnéticos da sub-rede de TM (interação TM-TM) e (iii) entre as sub-redes (interação R-TM). A interação de troca dentro da sub-rede TM é direta (interação 3d-3d). Porém, na sub-rede de terra-rara, a interação é indireta mediada por elétrons 5d (4f-5d-5d-4f). A interação entre as sub-redes (R-TM) também é indireta, contudo via elétrons 3d (4f-5d intra-átomo e 5d-3d entre-átomos) [59][63][16]. Há também possibilidade de interação indireta via polarização dos elétrons de condução (interação RKKY).

Para o caso dos compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$, o comportamento magnético é dominado pelas interações R-Co e Co-Co [16]. Quando R é um terra-rara leve ($J = L - S$) o composto apresenta uma resposta do tipo ferromagnética (figura (3.15)(a)). Entretanto, para qualquer terra-rara pesado ($J = L + S$) a resposta é do tipo ferrimagnética, apresentando uma temperatura abaixo de T_C na qual a magnetização global do sistema diminui, conforme mostrado no painel (b) da figura (3.15) [59].

A presença de um mínimo na magnetização no caso dos sistemas ferrimagnéticos está associada à compensação das duas sub-redes (TM e R) que são acopladas antiferromagneticamente. A temperatura na qual ocorre esse mínimo na magnetização (para $T < T_C$) é denominada de temperatura de compensação, T_{Comp} . Para o caso de $R = \text{Gd}$ essa com-

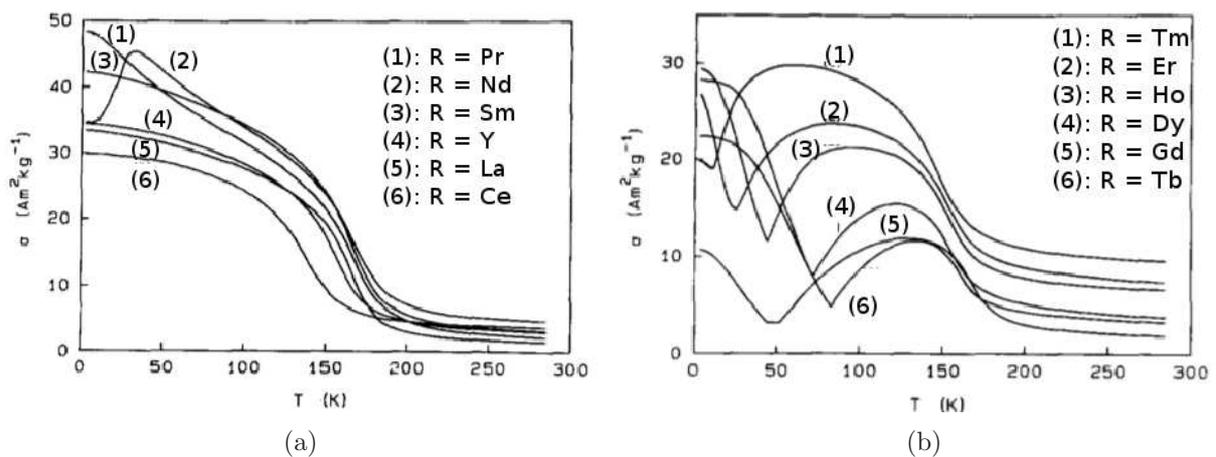


Figura 3.15: (a) Magnetização em função da temperatura para compostos nos quais o elemento R é um terra-rara leve (Y, La, Ce, Pr, Nd e Sm) e (b) para os compostos nos quais o elemento R é um terra-rara pesado (Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm)[59].

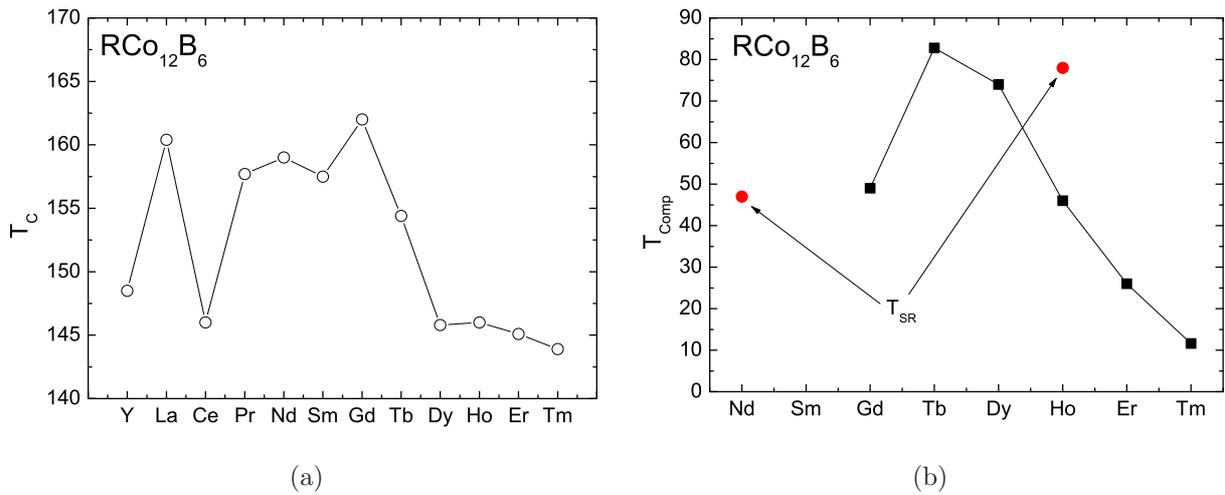


Figura 3.16: (a) Temperatura de transição magnética (T_C) e (b) temperatura de compensação (T_{Comp}) em função do terra-rara para os compostos $R\text{Co}_{12}\text{B}_6$. Os círculos no painel (b) indicam as temperaturas de reorientação de spin que ocorrem apenas para $R = \text{Nd}$ e Ho . Dados compilados das referências [59],[60] e [16].

pensação é praticamente completa e a magnetização se torna quase nula em $T = T_{Comp}$. Uma fase minoritária de composição Co_2B está sempre presente nos compostos $R\text{Co}_{12}\text{B}_6$. A influência desta fase fica mais evidente nas medidas magnéticas de alta temperatura, nas quais a resposta magnética é mais intensa do que o esperado para o estado paramagnético. A temperatura crítica para o composto ferromagnético Co_2B é $T_C \approx 430 \text{ K}$ [59][64].

A figura (3.16)(a) apresenta a temperatura de transição (T_C) em função do elemento R para toda a série dos lantanídeos mais o elemento Y . O composto $\text{LuCo}_{12}\text{B}_6$ não está presente na figura, pois não é estável [16]. Dois aspectos ficam evidentes nessa figura: a baixa temperatura de transição e a fraca dependência do valor de T_C com o elemento R ($144 \text{ K} < T_C < 162 \text{ K}$) [59][16]. A alta concentração de Co nestes compostos é o que torna temperatura crítica praticamente invariante frente à substituição do elemento terra-rara. Já o baixo valor de T_C está associado à forte hibridização $d-p$ que ocorre entre o Co e B . Entretanto, a influência do elemento R é evidenciada na variação da T_{Comp} (para o caso dos compostos no qual o elemento R é um terras-raras pesados). A figura (3.16)(b) mostra a evolução do T_{Comp} em função do terra-rara. Observa-se, nessa figura, um máximo em T_{Comp} para $R = \text{Tb}$. Com exceção do caso em que $R = \text{Gd}$, T_{Comp} diminui com o aumento do número atômico do terra-rara.

Os compostos $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$ e $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ apresentam ainda uma mudança no eixo fácil de magnetização em baixas temperaturas. Um intenso pico associado à reorientação de spin aparece em medidas de susceptibilidade magnética AC em torno de 48 K para $R = \text{Nd}$ [60]

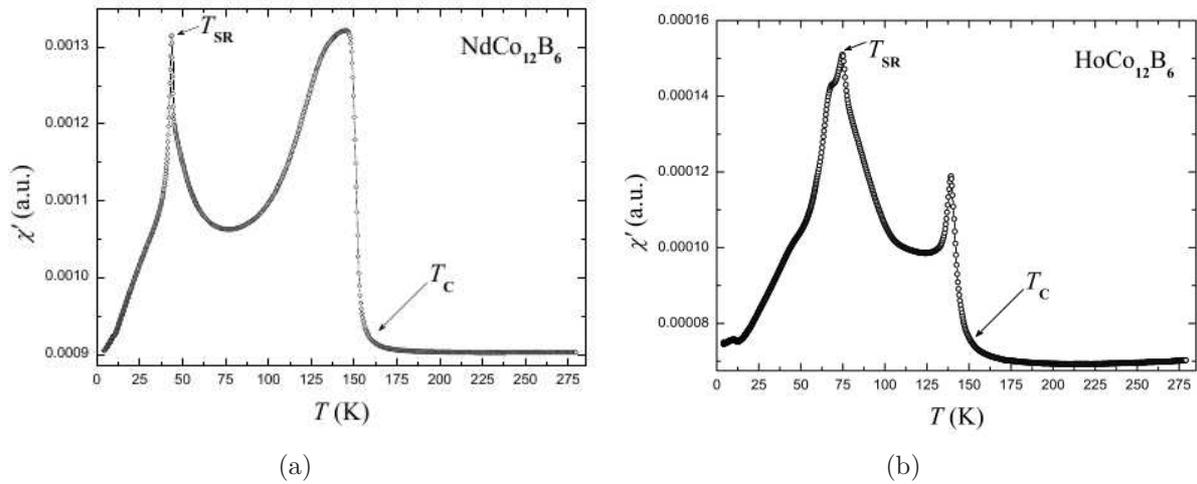


Figura 3.17: (a) Susceptibilidade alternada em função da temperatura para o composto $\text{NdCo}_{12}\text{B}_6$ [60] e (b) $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ [65] com uma frequência de 10 kHz e um campo aplicado de $\mu_0 H = 3$ mT. As temperaturas críticas (T_C) e de reorientação de spin (T_{SR}) estão assinaladas.

e 76 K para $R = \text{Ho}$ [65] (figuras (3.17)(a) e (b), respectivamente; ver também figura (3.16)(b)). Essa temperatura é denominada de T_{SR} . Em estudo recente, Diop e Isnard [65] investigaram em detalhes a estrutura magnética e cristalina do composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ usando a técnica de difração de nêutrons e medidas magnéticas. Nesse trabalho os autores reportam que, abaixo de T_{SR} , os momentos magnéticos do composto estão orientados ao longo do eixo cristalográfico c e, logo acima de T_{SR} , alinham-se paralelamente ao plano basal. Além disso, na faixa intermediária de temperaturas ($T_{SR} < T < T_C$), o sistema passa a ter um ordenamento incomensurável ferromagnético, com vetor de propagação ao longo na direção do eixo c [65].

A tabela (3.5) contém informações encontradas na literatura sobre a estrutura magnética de alguns compostos da família $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($R = \text{La}$ [66], Gd [62] e Ho [65]). O composto $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ apresenta uma estrutura magnética cônica com um vetor de propagação incomensurável na direção do eixo c . O momento magnético do $\text{Co}(18h)$ é aproximadamente 1,5 vezes maior que para $\text{Co}(18g)$ [66].

No composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ também ocorre canting, em que o ângulo do momento magnético em relação ao eixo c varia entre 15° (observado por efeito Mössbauer) e 38° (medido por difração de nêutrons), para ambas sub-redes. O valor do momento magnético para o Gd no composto é praticamente o mesmo do átomo livre ($\mu_m \sim 7 \mu_B$ para átomo livre)[62].

No composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$, observa-se uma grande diferença entre a intensidade dos momentos magnéticos para cada sítio do Co . No estado ordenado magneticamente, o momento magnético do sítio $\text{Co}(18h)$ tem intensidade fixa. Porém, no regime de temperaturas intermediárias ($T_{SR} < T < T_C$), o momento magnético do $\text{Co}(18g)$ é nulo, tornando-se

Tabela 3.5: Informações da estrutura magnética para os compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{La}$, Gd e Ho) obtidas através de refinamento Rietveld dos resultados de difração de nêutrons. Dados compilados das referências [66],[62] e [65]

$\text{RCo}_{12}\text{B}_6$				
	La[66]	Gd[62]	Ho[65]	
T (K)	2	4	1,5	78
R $\mu_m(\mu_B)$	–	6,9	8,89	2,29
R ângulo($^\circ$)	–	15 - 38	171	90
$\text{Co}_1(18g) \mu_m(\mu_B)$	0,55	0,41	0,14	–
$\text{Co}_2(18h) \mu_m(\mu_B)$	0,84	0,50	0,63	0,63
Co ângulo($^\circ$)	60,6	15 - 38	-171	90

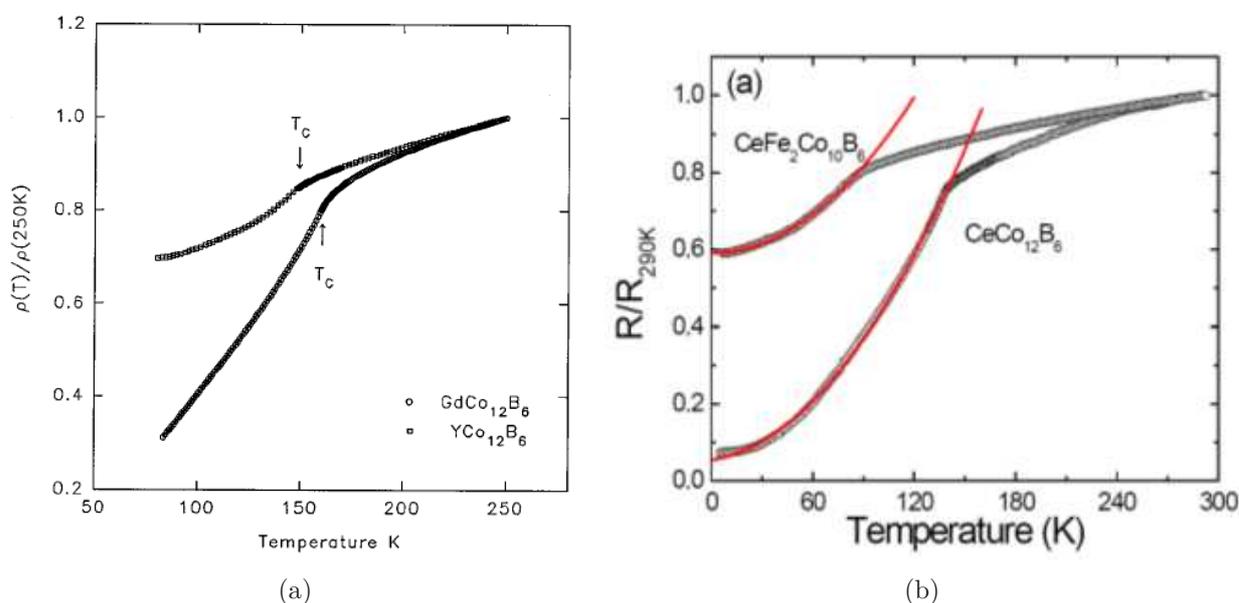


Figura 3.18: Resistividade elétrica normalizada em função da temperatura para os compostos $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ [67], $\text{CeCo}_{12}\text{B}_6$ e $\text{CeFe}_2\text{Co}_{10}\text{B}_6$ [68].

não nulo abaixo de T_{SR} . Em temperaturas abaixo de T_{SR} , o valor do momento magnético para o Ho se aproxima do esperado para o átomo livre ($\mu_m \sim 10,6 \mu_B$ para átomo livre). Contudo, em temperaturas entre T_{SR} e T_C ocorre uma diminuição abrupta no módulo do momento magnético deste íon[65].

A família de boretos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ apresenta condutividade elétrica característica de metais ferromagnéticos. Ou seja, a variação da resistividade elétrica em função da temperatura pode ser dividida em dois domínios: baixas e altas temperaturas em relação à temperatura de ordenamento magnético. No regime de baixas temperaturas, a resistividade aumenta rapidamente e pode apresentar anomalias em faixas de temperaturas intermediárias. Porém, a resistividade varia linearmente com a temperatura no domínio

de altas temperaturas. A mudança de um regime para outro ocorre nas proximidades de T_C . A figura (3.18) mostra a resistividade elétrica normalizada para os compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($R = \text{Y, Gd e Ce}$). Há poucos trabalhos na literatura sobre transporte elétrico nos boretos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$. Além disso, desconhecemos a existência de algum estudo sobre as propriedades de magnetotransporte nestes compostos.

3.2.1.3 Densidade de Estados Eletrônicos

Em estudo teórico recente, Miletic e Blazina [69] determinaram a estrutura eletrônica dos compostos $\text{RTM}_{12}\text{B}_6$ (com $R = \text{Y, La e Ce}$ e $\text{TM} = \text{Co e Fe}$) para bandas não polarizadas em spin, polarizadas em spin e polarizadas em spin com acoplamento spin-órbita. A figura (3.19) mostra a contribuição dos sítios do Co para a densidade de estados no sistema com bandas não polarizadas em spin (estado paramagnético). Verifica-se uma diminuição na densidade de estados no nível de Fermi referente ao sítio 18g em comparação com o sítio 18h. A DOS referente aos sítios do Co não apresenta mudanças significativas com a substituição do elemento terra-rara. No entanto, o sistema é sensível à substituição total de Co por Fe, como pode ser visto para o composto $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ (ver figura (3.19)).

O cálculo do momento magnético para bandas polarizadas de cada sítio do Co estão de acordo com os valores encontrados nas experiências de difração de nêutrons para o composto $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$. A contribuição orbital determinada para os sistemas estudados por Miletic e Blazina é pequena frente à contribuição de spin [69].

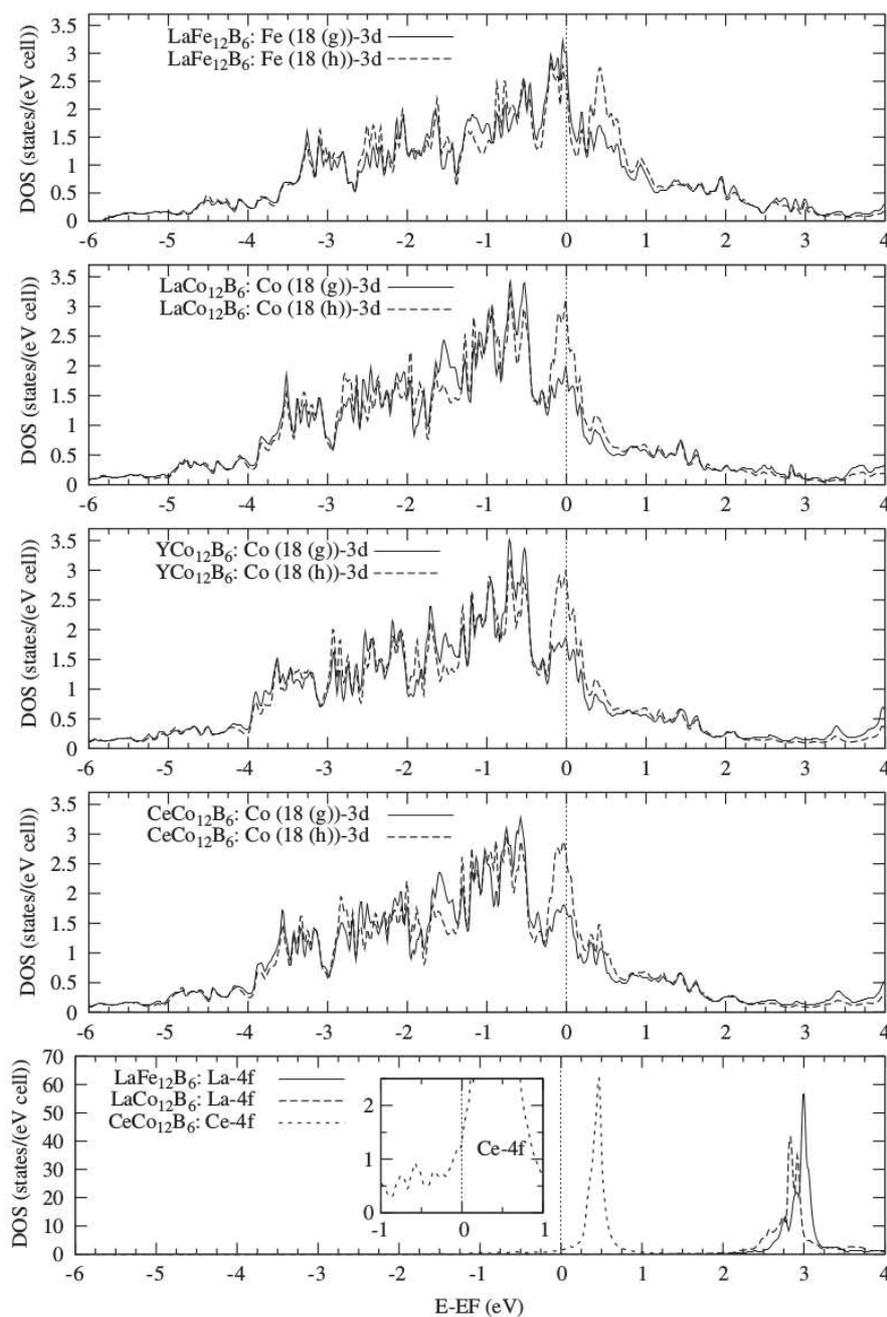


Figura 3.19: Densidade de estados para bandas não polarizadas obtidas para os compostos $\text{RTM}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$ e Ce e $\text{TM} = \text{Co}$ e Fe) [69]

3.2.2 Fabricação das Amostras

As amostras policristalinas dos compostos intermetálicos de boreto de cobalto ($\text{RCo}_{12}\text{B}_6$, com $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho) foram preparadas a partir dos precursores com alto grau de pureza: 99,9% para os elementos terra rara e 99,5% para os elementos cobalto e boro. A massa de pequenos pedaços dos materiais constituintes foi determinada com uma precisão da ordem

de miligramas, afim de se obter a estequiometria desejada. A fusão desses elementos foi realizada em um forno de indução em atmosfera de argônio. Com o intuito de melhorar a homogeneização das amostras, repetiu-se o processo de fusão 5 vezes. Contudo, para minimizar a presença de fases parasitas indesejadas, fez-se necessário submeter as amostras a um recozimento em 900°C por 3 semanas. Durante esse processo, as amostras permaneceram em atmosfera de argônio dentro de um tubo de quartzo selado, enroladas em folhas de tântalo, as quais foram envolvidas com uma camada de lã de vidro para evitar o contato com o tubo de quartzo. Ao final do processo de recozimento, resfriou-se as amostras dentro das ampolas de quartzo expostas ao ar [60]. As amostras para o presente estudo foram cedidas pelos Dr. Olivier Isnard e Dr. Léopold Diop do Instituto Néel do CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), Grenoble-França. Antes de enviá-las, Dr. Isnard e Diop caracterizaram as amostras com técnica de raios X e EDS e identificaram uma fase minoritária de Co_2B presente em todos os compostos estudados $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$. É importante ressaltar que não se conhece métodos de preparação dos compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ que eliminem completamente essa fase de Co_2B .

Capítulo 4

Compostos Intermetálicos BaFe_2As_2 dopado com Mn

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais de resistividade elétrica, magnetorresistência e efeito Hall obtidos nas amostras de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ com $x = 0, 2,57, 5,16, 9,27$ e $14,7$ at % Mn.

4.1 Resistividade Elétrica

4.1.1 Resultados

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura são mostradas na figura (4.1) para todas as amostras do composto $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$. Na amostra pura ($x = 0$ at % de Mn) se observa uma transição supercondutora, não completa, em torno de 20 K. Vestígios de supercondutividade também são percebidos na amostra com 2,57 at % de Mn em temperaturas inferiores a 10 K. As transições magnética e estrutural, que são coincidentes, são claramente vistas nas amostras com $x = 0, 2,57$ e $5,16$ at % de Mn. Além disso, observa-se um comportamento do tipo metálico no regime de altas temperaturas nessas amostras com menores conteúdos de Mn.

Contudo, nas amostras com maiores concentrações de Mn (9,27 e 14,7 at %) a resistividade aumenta com o decréscimo da temperatura, apresentando um comportamento típico de semicondutores. Esse resultado sugere que, a diluição de Mn no composto BaFe_2As_2 produz modificações significativas neste sistema. Sabe-se que a substituição total de Fe por Mn leva o composto do estado semimetálico com ordenamento antiferromagnético do tipo SDW [47] para um estado isolante de momentos magnéticos localizados [49]. Porém, dado que a magnitude da resistividade não é significativamente maior nas amostras mais dopadas comparativamente às amostras pura e pouco dopadas, possivelmente a condutividade passa por um regime de “hopping” antes da abertura de um genuíno *gap* em

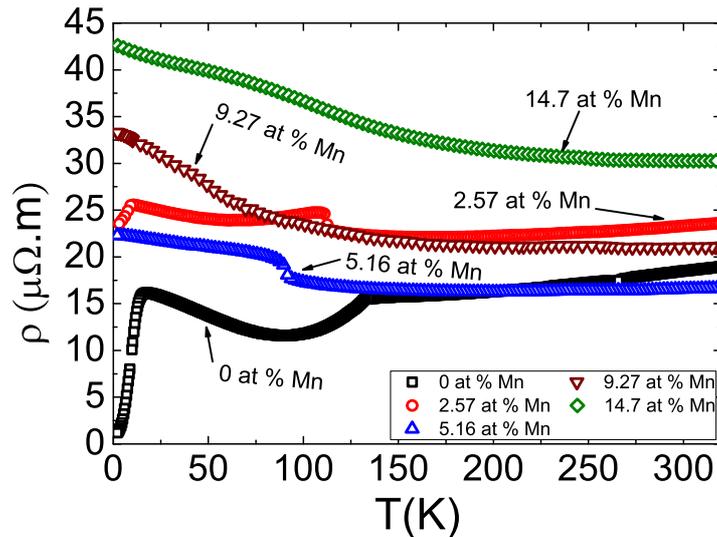


Figura 4.1: Resistividade em função da temperatura para os compostos $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ com $x = 0, 2,57, 5,16, 9,27$ e $14,7$ at %.

toda a zona de Brillouin. Outra possível causa da mudança no comportamento de $\rho(T)$ com a dopagem por Mn, pode estar relacionada às modificações na estrutura de bandas. Esta suposição, baseia-se nos resultados de experiências de ARPES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) no composto $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ que mostraram mudanças na estrutura de bandas no nível de Fermi, que ocorrem mesmo com baixas concentrações de Co ($x = 2,5$ at % Co) [70].

A resistividade elétrica de todas as amostras estudadas apresenta valores de mesma ordem de grandeza daqueles reportados na literatura para o sistema $BaFe_2As_2$ [47] (figura (4.1)). A presença de supercondutividade nas amostras com $x = 0$ e $2,57$ at % de Mn é um indicio de que há defeitos na rede cristalina que produzem uma dopagem efetiva no composto puro. Possivelmente, vacâncias nos sítios de As, ou impurezas nos sítios de Fe são responsáveis pela formação de pequenos precipitados supercondutores. É importante ressaltar que os resultados de resistividade elétrica da figura (4.1) foram obtidos quando os contatos de tensão são colocados em lados opostos de uma das faces da amostra, ou seja, na geometria comumente usada em medidas de efeito Hall.

As figuras (4.2)(a), (4.2)(b) e (4.2)(c) mostram a derivada da resistividade elétrica em função da temperatura para todas as amostras estudadas da série $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$. A temperatura na qual ocorre concomitantemente as transições de fase estrutural e magnética é facilmente identificada em todas as amostras. Para a amostra com $14,7$ at % de Mn, duas temperaturas características foram determinadas, como indicado na figura (4.2)(c). No painel (d) estão representadas as temperaturas características obtidas dos resultados de $d\rho/dT$ em função da concentração. Os resultados da figura (4.2) estão de acordo com os dados reportados por Goldman e colaboradores [56]. Estes autores

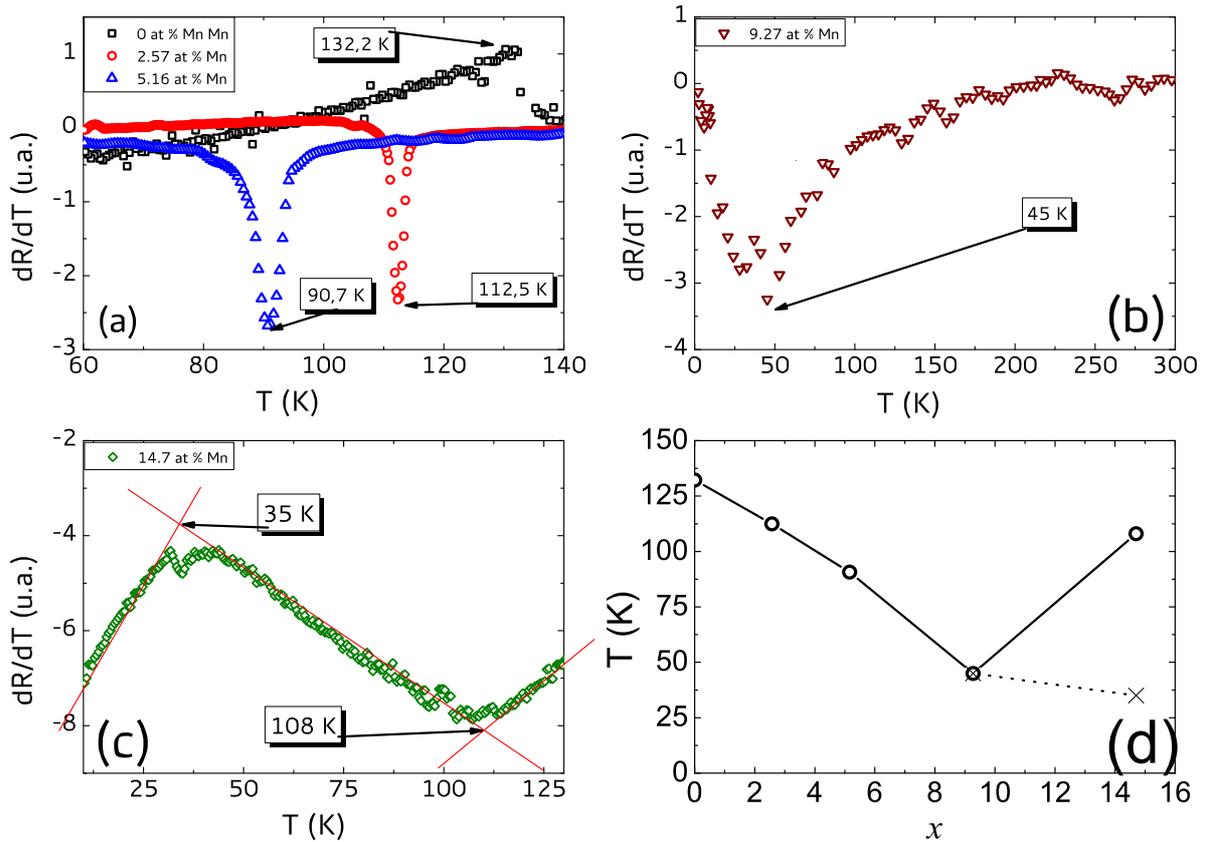


Figura 4.2: Derivada da resistividade em função da temperatura para a série $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ com (a) $x = 0, 2,57$ e $5,16$, (b) $x = 9,27$ e (c) $x = 14,7$ at % de Mn. (d) Diagrama de fases determinado a partir das temperaturas de transição reveladas nas figuras (a),(b) e (c). O símbolo (\times) mostra a temperatura na qual ocorre uma segunda inflexão no comportamento de $\frac{d\rho}{dT}$ encontrada somente na amostra com $x = 14,7$ at % Mn.

encontraram que, para concentrações superiores a 10 at % de Mn, a transição estrutural é suprimida e a transição magnética se torna cada vez mais larga à medida em que se adiciona Mn ao sistema [56]. Porém, nossos resultados na amostra com 14,7 at % de Mn sugerem a ocorrência de uma segunda transição, possivelmente magnética, em $T = 35$ K. Esta temperatura está assinalada na figura (4.2)(c) e no diagrama da figura (4.2)(d). Estudos do ordenamento magnético e estrutural em baixas temperaturas neste sistema são necessários para elucidar a natureza desta transição.

4.1.2 Análise qualitativa

Não é possível fazer uma análise simples dos resultados de resistividade mostrados na figura (4.1). Contudo, numa tentativa de se determinar os mecanismos que contribuem para a resistividade elétrica no sistema $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$, realizou-se uma separação em três contribuições aditivas. Uma contribuição é descrita por uma constante que representa

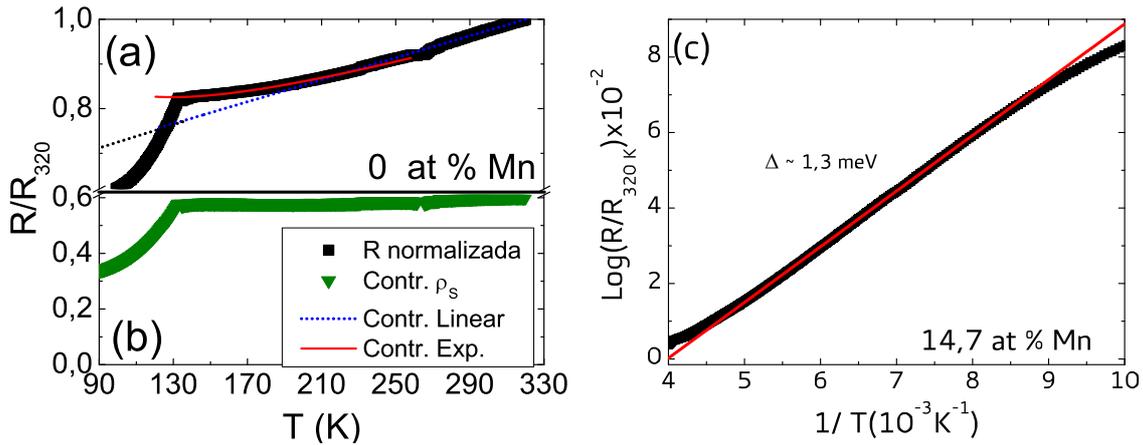


Figura 4.3: (a) Resistência normalizada em 320 K (quadrados). Estimativas para a contribuição da interação elétron-fônon (linha pontilhada), para a contribuição exponencial associada ao processo de condução por hopping (linha sólida) e (b) contribuição da desordem de spin (triângulos invertidos) em função da temperatura para a amostra não dopada. (c) logaritmo da razão R/R_{320K} em função do inverso da temperatura para a amostra com $x = 14$ at % Mn.

a resistividade residual, outra é linearmente crescente com a temperatura, uma terceira cresce exponencialmente com a diminuição da temperatura e a quarta contribuição, denominada ρ_S , é obtida fenomenologicamente fazendo-se a diferença entre os valores experimentais e a soma das três primeiras. Esta análise foi inicialmente aplicada ao composto puro e está mostrada na figura (4.3)(a). Nesta amostra a resistividade residual é obtida através de um processo de extrapolação a $T = 0$ K dos resultados de alta temperatura. Verifica-se que uma contribuição crescente e linear com a temperatura torna-se dominante em temperaturas superiores à 280 K. No intervalo de temperaturas entre 135 K e 250 K a resistividade mostra uma contribuição que varia exponencialmente, como se resultasse parcialmente de um mecanismo termicamente ativado, com pequena energia de ativação. Globalmente, este comportamento sugere que no sistema $BaFe_2As_2$ atua um processo de “hopping”, fortemente influenciado pela desordem e com saltos eletrônicos entre sítios vizinhos, o qual é superposto a um mecanismo convencional dominado pelo espalhamento elétron-fônon. Ambos os processos contribuem para a resistividade total de acordo com a expressão

$$\rho = \rho_0 + aT + be^{-\Delta/T}, \quad (4.1)$$

onde a e b são constante, Δ é uma energia de ativação e ρ_0 é a extrapolação linear do comportamento de alta temperatura para $T = 0$ K. O ajuste dos termos da expressão (4.1) aos dados experimentais no intervalo $135 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$ é mostrado na figura (4.3)(a). Observa-se claramente que a descrição dada pela equação (4.1) é válida apenas no intervalo de temperaturas $T > T_N \approx 132 \text{ K}$

A diferença entre os dados experimentais e a expressão (4.1) fornece a contribuição ρ_S ,

que é mostrada na figura (4.3)(b). Parece natural interpretar esta contribuição como resultante do mecanismo de desordem de spin. Acima da temperatura de transição magnética, ρ_S é aproximadamente constante e abaixo desta temperatura, ρ_S decai acentuadamente refletindo o estabelecimento de um estado fundamental magneticamente ordenado. É interessante notar que a intensidade relativa do termo ρ_S é significativa. Entretanto, como se observa na figura (4.1), a resistividade passa por um mínimo em $T \simeq 90$ K. Abaixo desta temperatura, a resistividade total passa a crescer com a diminuição da temperatura. Isto provavelmente decorre da predominância do termo de ativação térmica sobre as contribuições magnética e elétron-fônon. Na região de bem baixas temperaturas, observa-se uma transição supercondutora que ocorre em regiões desconexas da amostra, de modo que o estado de resistência nula não é alcançado.

Nas amostras com $x = 2,57$ e $x = 5,16$ at % Mn, o comportamento das curvas de resistividade sugere a dominância do mecanismo de espalhamento por interação elétron-fônon em altas temperaturas e um crossover para condução por hopping em temperaturas intermediárias. No entanto, a contribuição por desordem de spin não é diretamente evidenciada, pois o salto positivo que ocorre na resistividade na temperatura de ordenamento se deve, possivelmente, aos efeitos da transição de fase estrutural.

Nas amostras mais dopadas, com $x = 9,27$ e $x = 14,7$ at % Mn, a condutividade por hopping domina em todo o intervalo de temperaturas estudado. A figura (4.3)(c) mostra o logaritmo da resistividade normalizada em $T = 320$ K em função do inverso da temperatura para a amostra com $x = 14,7$ at % Mn. Um bom ajuste é obtido com a expressão,

$$\frac{R(T)}{R(T = 320 \text{ K})} \approx be^{-\Delta/T}. \quad (4.2)$$

O ajuste fornece $\Delta \cong 1,3$ meV, que é interpretável como a energia de ativação para hopping entre primeiros vizinhos.

4.2 Magnetoresistência

Na amostra pura, uma contribuição positiva domina a magnetoresistência (figura (4.4)(a)) em temperaturas entre 2 K e 120 K. Em $T = 2$ K e $T = 20$ K, a magnetoresistência (MR) positiva é particularmente forte. A origem desse comportamento está associada ao *quenching* das flutuações supercondutoras. Na medida realizada em $T = 2$ K, há um máximo em $\mu_0 H = 4$ T, sugerindo que há superposição de mecanismos com sinais opostos. Propõe-se que as excitações supercondutoras sejam progressivamente destruídas à medida em que o campo magnético aumenta até $\mu_0 H = 4$ T, e uma contribuição fortemente negativa passe a dominar o comportamento da magnetoresistência em campos superiores. Na isoterma de 20 K, a supercondutividade é suprimida em $\mu_0 H = 1,5$ T, porém

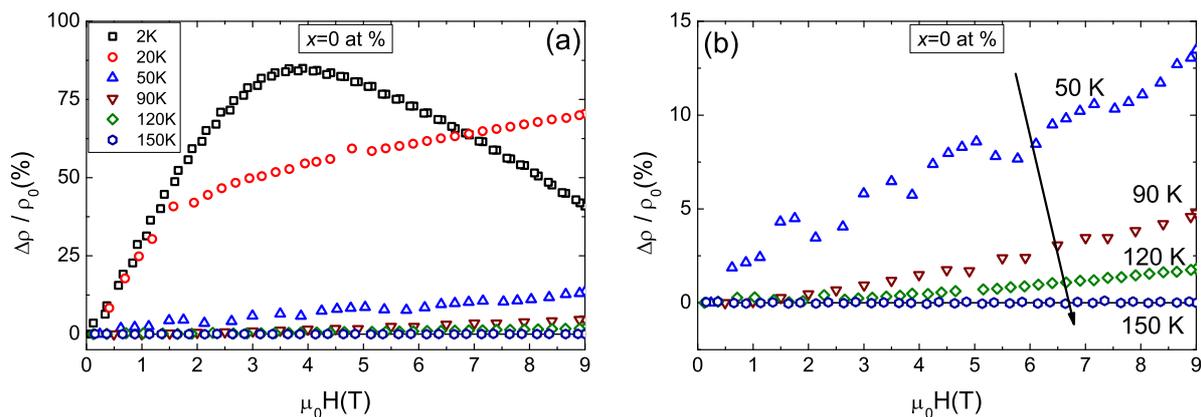


Figura 4.4: Medidas representativas da magnetorresistência transversal em diversas isotermas em função do campo magnético para o composto $BaFe_2As_2$.

a magnetorresistência no regime de altos campos continua sendo positiva e apresentando apenas uma mudança na taxa de crescimento com o campo aplicado. Nas temperaturas entre 50 K e 120 K, uma contribuição aproximadamente quadrática e positiva em função do campo magnético é observada, como mostra a figura (4.4)(b). O comportamento em temperaturas intermediárias tem origem provável na presença de duas bandas contribuindo para a condutividade elétrica, uma vez que a magnitude da magnetorresistência não é compatível com os fracos valores observados para a contribuição de Lorentz em sistemas de banda única. Sendo assim, a diminuição da intensidade de $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ com o aumento da temperatura resulta da diminuição nas mobilidades de elétrons e lacunas, conforme a expressão

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(\mu_0 H = 0)} = \frac{\sigma_p \sigma_n (\mu_p - \mu_n)^2 (\mu_0 H)^2}{(\sigma_p + \sigma_n)^2 + (\mu_p \sigma_p + \mu_n \sigma_n)^2 (\mu_0 H)^2}. \quad (4.3)$$

Nesta expressão, as mobilidades são dadas por $\mu_i = e\tau_i/m_i$, onde $i = p$ ou n se refere à condução por lacunas e elétrons, respectivamente. Na expressão para a mobilidade, τ_i é o tempo de relaxação e m_i é a massa efetiva dos portadores do tipo i . Em especial para $T = 150$ K, a MR é nula, o que indica que a diferença entre as mobilidades (μ_p e μ_n) é praticamente nula nesta região de temperaturas. Observa-se que o desaparecimento da magnetorresistência coincide com as temperaturas de ordenamento magnético e distorção estrutural. Assim, parece provável que a reconstrução da superfície de Fermi que ocorre abaixo de $T_N \simeq 132$ K modifica as bandas de elétrons e lacunas de modo a tornar suas mobilidades diferentes entre si, dando origem à forte magnetorresistência descrita pela expressão (4.3) na região de baixas temperaturas. Outra possibilidade é que a significativa magnetorresistência observada na fase ordenada da amostra pura seja originada pelo espalhamento dos portadores por excitações magnéticas.

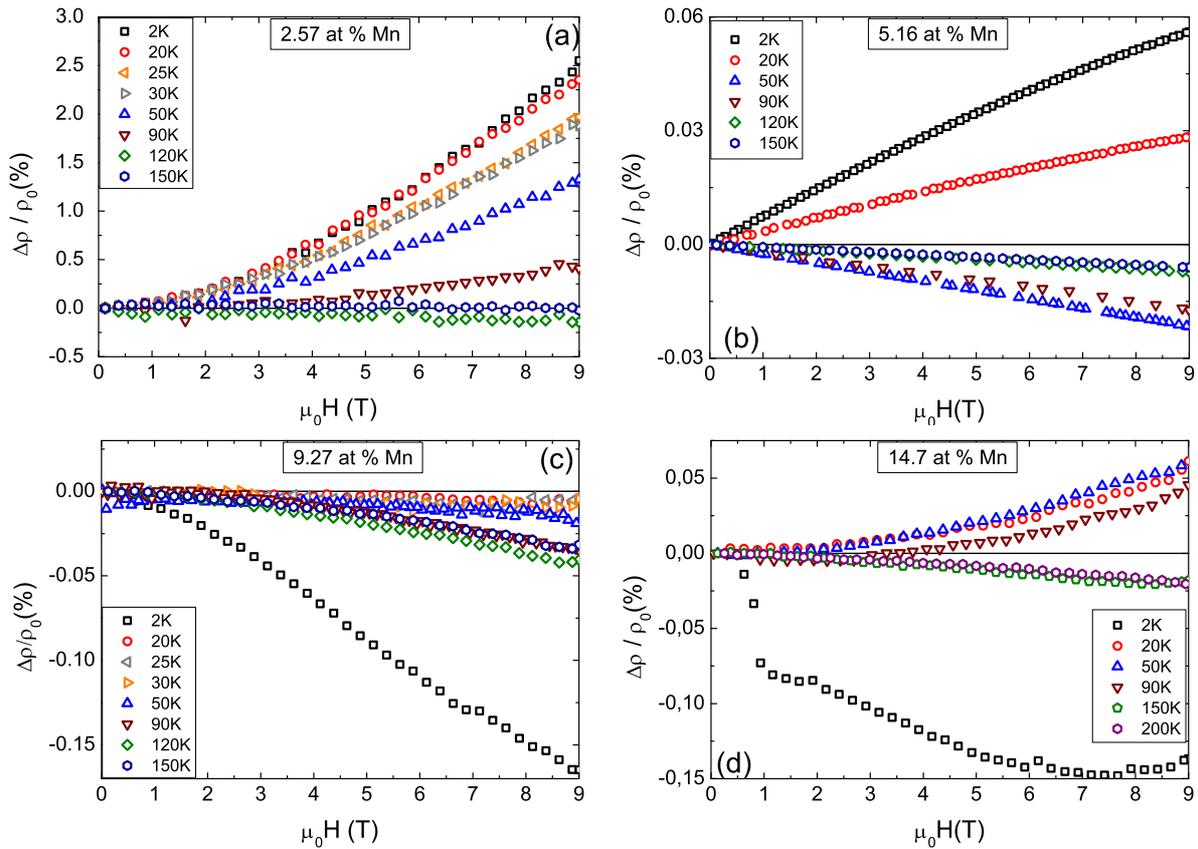


Figura 4.5: Medidas representativas da magnetorresistência transversal em diversas isotermas em função do campo magnético para os compostos $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ com $x =$ (a) 2,57, (b) 5,16, (c) 9,27 e (d) 14,7 at % de Mn.

A magnitude da magnetorresistência diminui por uma ordem de grandeza na amostra com 2,57 at % Mn em relação à amostra pura (ver figura (4.5)(a)). Em baixas temperaturas uma contribuição positiva domina a MR e, provavelmente, está associada ao mecanismo de Lorentz e ao transporte por duas bandas. A diminuição da magnitude da MR se deve à diminuição, causada por desordem, nas mobilidades do sistema dopado. Na medida em que se aumenta a temperatura a magnitude da MR diminui e, em $T = 120$ K, uma inversão de sinal é observada. Esse comportamento se deve ao termo negativo causado pela supressão da desordem de spin que se torna relevante nas proximidades da transição magnética ($T_N \approx 112,5$ K). Assim como observado na amostra não dopada, a MR é nula no estado paramagnético. Esse resultado sugere que as mobilidades das bandas para portadores do tipo elétrons (μ_n) e lacunas (μ_p) tem a mesma magnitude nesta região de temperaturas.

O efeito de supressão de desordem de spin se torna mais relevante em amostras com maior dopagem em Mn, conforme se observa nas figuras (4.5)(b), (c) e (d). Na amostra com $x = 5,16$ at % Mn (figura (4.5)(b)), a magnetorresistência é negativa em temperaturas

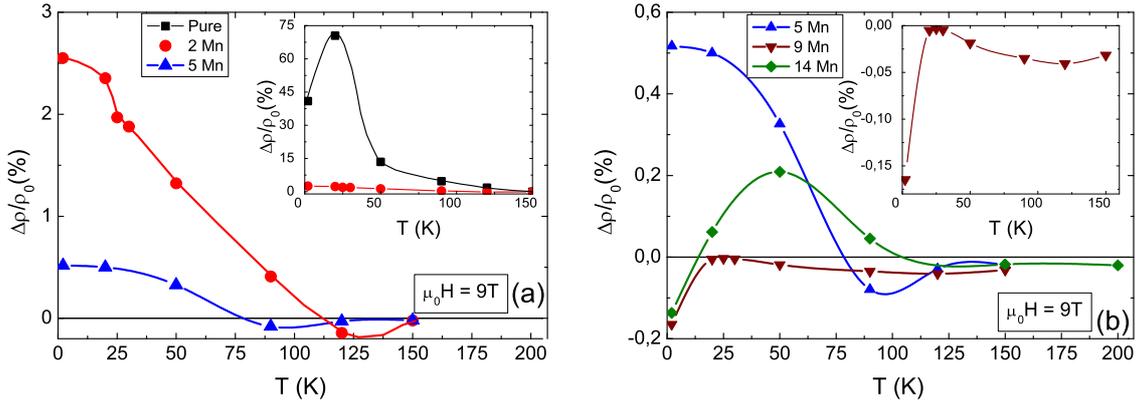


Figura 4.6: (a) Medidas representativas da amplitude da magnetorresistência transversal em função da temperatura para um campo magnético aplicado de $\mu_0 H = 9$ T nos compostos $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ com $x = 0, 2,57$ e $5,16$ at % (a inserção refere-se aos resultados para a amostra pura, na qual a magnetorresistência em baixas temperaturas é gigante). (b) Resultados para as amostras com $x = 5,16, 9,27$ e $14,7$ em escala ampliada (a inserção no painel(b) refere-se à amostra com $14,7$ at % de Mn).

superiores a $T = 50$ K. Já na amostra com $9,27$ at % Mn o termo de desordem de spin é dominante em toda a faixa de temperatura estudada, como mostra a figura (4.5(c)). Este comportamento é consistente com as observações nas amostras menos dopadas com Mn, já que a introdução deste ion magnético, supostamente, reforça o mecanismo que causa diminuição da resistividade através da supressão de desordem de spin induzida pelo campo magnético aplicado.

A magnetorresistência na amostra com $x = 14,7$ at % Mn difere qualitativamente em alguns aspectos das medidas nas demais amostras. Isto não chega a ser surpreendente, dados o diagrama de fase da figura 4.2(d) e os resultados da referência [56]. Na amostra com $14,7$ at % de Mn verifica-se, em $T = 2$ K, um comportamento análogo ao de um ferromagneto cuja magnetização alcança a saturação técnica em campos inferiores a $\mu_0 H = 1$ T. Este fato pode estar relacionado à transição magnética em baixas temperaturas sugerida no diagrama da figura (4.2)(d). No intervalo de temperaturas entre 20 K e 90 K a MR é positiva em razão dos efeitos da força de Lorentz. Em 200 K ocorre uma inversão do sinal da MR. Essa inversão está relacionada aos efeitos da supressão da desordem de spin, tal como observado nas demais amostras dopadas com Mn.

O comportamento da amplitude da MR ($\mu_0 H = 9$ T) em função da temperatura para todas as amostras está mostrado na figura (4.6). Esta magnitude diminui em duas ordens de magnitude na amostra $5,16$ at % Mn em relação a amostra pura, mostrando que a desordem estrutural produzida pelas impurezas de Mn diminui severamente as mobilidades de elétrons e lacunas.

A contribuição negativa à MR, que tem origem na supressão da desordem de spin, é

pequena frente ao termo positivo, nas amostras com pequena concentração de Mn. Nas amostras com $x = 2,57$ e $5,16$ at % de Mn, a contribuição negativa é percebida apenas nas proximidades de T_N . Já nas amostras com maior concentração de Mn, $x = 9,27$ e $14,7$ at % de Mn, não se observa uma variação significativa da amplitude da MR em torno da temperatura de transição magnética T_N . No entanto, em baixas temperaturas, a MR é fortemente negativa, conforme mostra as figuras (4.5)(a) e (b) e (4.6)(b). Este resultado indica que o termo de origem magnética é dominante nesta faixa de temperaturas nos compostos com maior concentração de Mn.

4.3 Efeito Hall

4.3.1 Resistividade de Hall

As medidas de resistividade de Hall para os compostos $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ em função do campo magnético aplicado e em várias temperaturas estão apresentadas na figura (4.7). Percebe-se claramente nesses resultados que ρ_{xy} se comporta de forma não-usual ao longo da série de compostos estudada, com valores positivos ou negativos dependendo da temperatura. Esse fato pode indicar que a condução por duas bandas eletrônicas com diferentes características domina as propriedades de magnetotransporte, e a resistividade Hall em particular, nestes compostos. Porém, a análise dos resultados de resistividade Hall versus temperatura revela a presença de um termo anômalo, relacionado às propriedades magnéticas das amostras. O inter-relacionamento dos termos ordinário e anômalo também pode produzir comportamentos não-usuais na resistividade de Hall, inclusive originando inversões de sinal do coeficiente Hall total.

Na amostra pura, a resistividade Hall é fortemente negativa ao longo de toda a faixa de temperaturas estudada. Em $T = 2$ K, o pequeno valor de ρ_{xy} é efeito da presença de supercondutividade, como visto nas medidas de resistividade (figura (4.1)). Em $T = 20$ K, a resistividade Hall atinge o valor máximo em função do campo aplicado, conforme mostram as figuras (4.7)(a) e (4.8). Em temperaturas superiores, a resistividade de Hall da amostra não dopada se torna progressivamente menos negativa. Porém, não há inversão de sinal até $T = 150$ K (ver figuras (4.7)(a) e (4.8)). No intervalo intermediário de temperaturas, entre 20 K e 100 K, há evidências de condução por duas bandas no comportamento da resistividade Hall. Contudo, a contribuição negativa é dominante em todo o intervalo de campos e temperaturas estudado.

Na amostra com $x = 2,57$ at % Mn, a resistividade de Hall em $T = 2$ K é positiva e mostra uma forte dependência com o campo aplicado. Na medida em que se aumenta a temperatura, a contribuição negativa passa a ser dominante. A resistividade de Hall atinge a máxima taxa de variação com o campo aplicado em torno de $T = 50$ K. Para

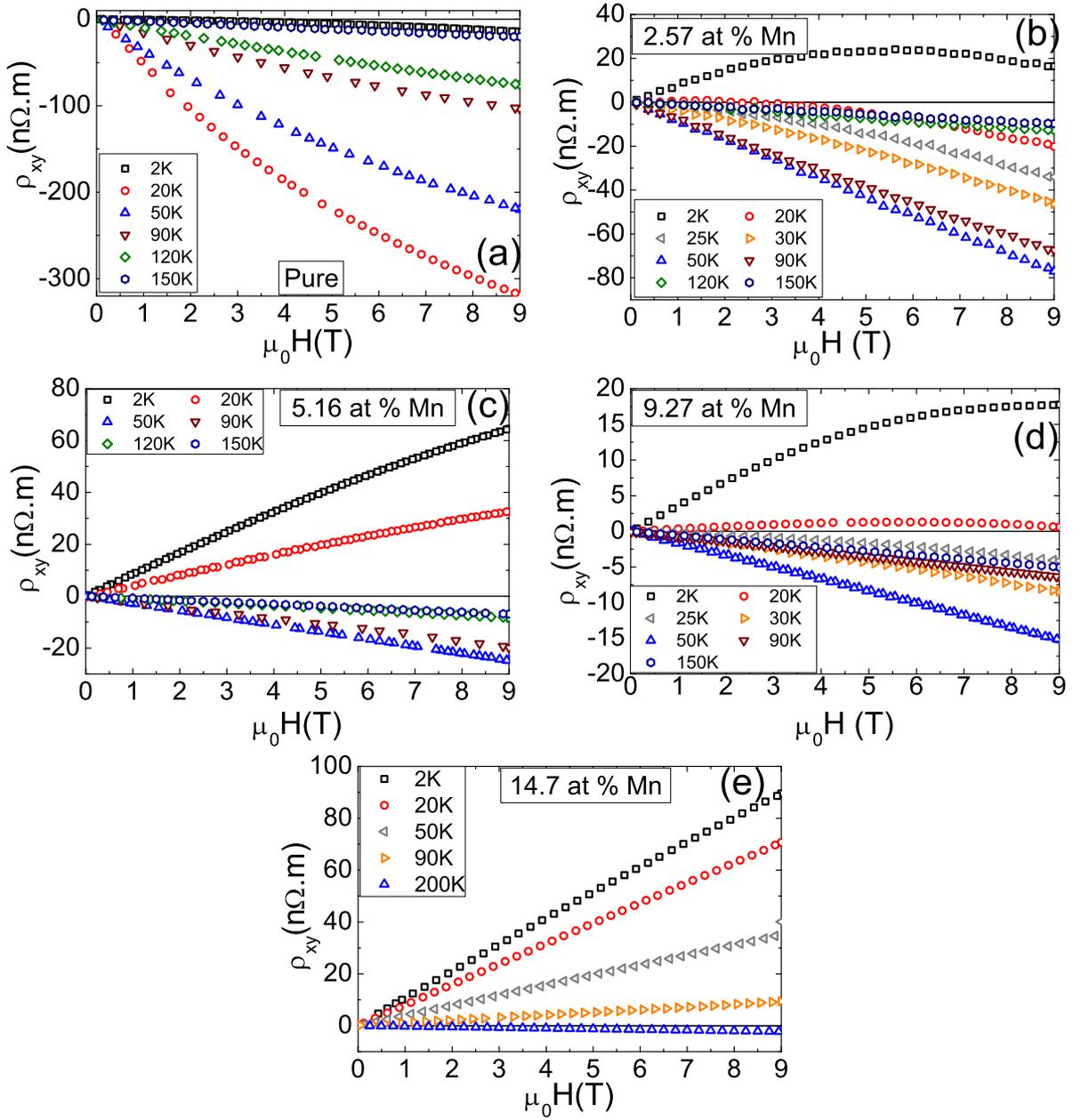


Figura 4.7: Medidas representativas da resistividade Hall em diversas isotermas em função do campo magnético para os compostos $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ com $x =$ (a) 0, (b) 2,57, (c) 5,16, (d) 9,27 e (e) 14,7 at % de Mn.

$T > 50$ K, ρ_{xy} diminui de intensidade, porém se mantém negativa ao longo de toda a faixa de temperaturas estudada, reproduzindo qualitativamente o comportamento da amostra não-dopada, conforme mostram as figuras (4.7)(b) e (4.8).

Uma contribuição positiva à condutividade Hall torna-se mais intensa na amostra com $x = 5,16$ at % de Mn em baixas temperaturas. Uma inversão do sinal de ρ_{xy} ocorre em torno de $T = 30$ K (figuras (4.7)(c) e (4.8)). Na medida em que se aumenta a tempera-

tura, a contribuição negativa domina ρ_{xy} , sendo mais intensa em $T = 50$ K e diminuindo para temperaturas maiores, de modo consistente com o comportamento mostrado pelas amostras anteriores (ver figuras (4.7)(c) e (4.8)).

Na amostra com $x = 9,27$ at % Mn, a contribuição positiva é dominante em $T = 2$ K. Percebe-se também uma certa compensação das contribuições positivas e negativas à resistividade de Hall em 20 K. Nesta amostra, observa-se a menor dependência de ρ_{xy} com o campo magnético aplicado de toda a série estudada. No entanto, a variação com a temperatura de ρ_{xy} no composto com $x = 9,27$ at % Mn é consistente com as observações nas demais amostras, conforme mostra a figura (4.8). A resistividade Hall na amostra com maior concentração de Mn ($x = 14,7$ at % de Mn) é positiva em toda a fase magneticamente ordenada, apresentando uma pequena contribuição negativa apenas em temperaturas superiores a T_N ($T > 108$ K).

4.3.2 Coeficiente Hall Total

A figura (4.8) mostra o coeficiente Hall total, R_H , em função da temperatura para todas as amostras no campo magnético aplicado de $\mu_0 H = 9$ T. Fica evidente a inversão de sinal em baixas temperaturas para as amostras com concentração de Mn $x = 2,57$, 5,16 e 9,27 at % de Mn. O valor do coeficiente Hall em todos os compostos tende a um

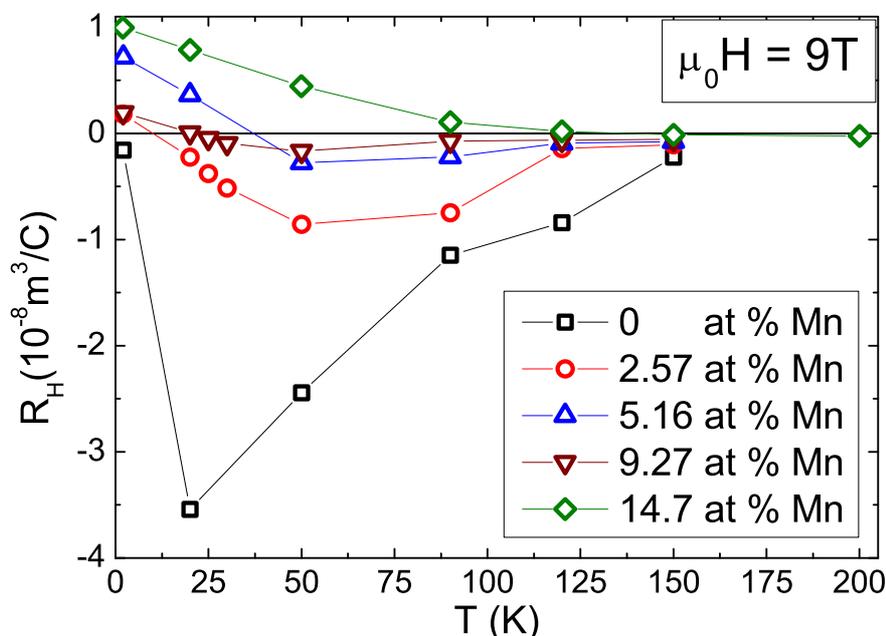


Figura 4.8: Resultados representativos para o coeficiente de Hall total em função da temperatura no campo magnético aplicado de $\mu_0 H = 9$ T para os compostos $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ com $x = 0$, 2,57, 5,16, 9,27 e 14,7 at % Mn.

valor muito pequeno nas temperaturas mais altas deste estudo. Este fato é consistente com as experiências de magnetorresistência e indica que na fase paramagnética as bandas de elétrons e lacunas têm mobilidades e condutividades com valores muito próximos.

O coeficiente de Hall total em um sistema magnético pode ser escrito como

$$R_H = R_0 + R_S \left(\frac{M}{H+M} \right), \quad (4.4)$$

onde R_0 é o coeficiente Hall ordinário, R_S é o coeficiente Hall anômalo e M é a magnetização. A expressão (4.4) é obtida a partir da expressão fenomenológica para a resistividade Hall em metais magnéticos, ou seja,

$$\rho_{Hall} = R_0 B + R_S \mu_0 M. \quad (4.5)$$

A obtenção da expressão (4.4) leva em conta os efeitos do campo desmagnetizante e é mostrada de forma detalhada no apêndice B.

Para se analisar os resultados da figura (4.8) com a expressão (4.4) e daí extrair as contribuições ordinária e extraordinária ao efeito Hall é necessário conhecer o comportamento da magnetização em função da temperatura e do campo magnético. Como não foi possível realizar essas experiências no laboratório, usou-se resultados reportados na literatura [71]. Os dados das medidas magnéticas com campo aplicado ao longo do eixo c , extraídos do artigo de Canfield e col. [71], são mostrados no apêndice C. Como a orientação do campo magnético nas experiências de efeito Hall e de magnetização foi a mesma, ou seja, $H \parallel c$, pode-se reescrever a expressão (4.4) como,

$$R_H = R_0 + R_S \chi_{\parallel}, \quad (4.6)$$

onde

$$\chi_{\parallel} = \left(\frac{M_{\parallel}}{H + M_{\parallel}} \right). \quad (4.7)$$

As figuras (4.9) mostram o comportamento do coeficiente Hall total R_H (medido) e χ_{\parallel} (extraída da literatura) em função da temperatura. Em todas as amostras, percebe-se uma forte correlação entre o coeficiente Hall total e a susceptibilidade magnética. No caso da amostra não-dopada, ocorrem os desvios mais significativos. A maior discrepância se verifica em temperaturas muito baixas, onde a amostra estudada neste trabalho apresenta uma anomalia supercondutora, contrastando com o caso da amostra estudada na referência [71]. Os resultados da figura (4.9) evidenciam a dominância da contribuição anômala em todas as amostras e ao longo de toda a faixa de temperaturas estudada. Portanto, deve-se considerar os efeitos de excitações de origem magnética para descrever o comportamento peculiar do efeito Hall, em especial, e das propriedades de magnetotrans-

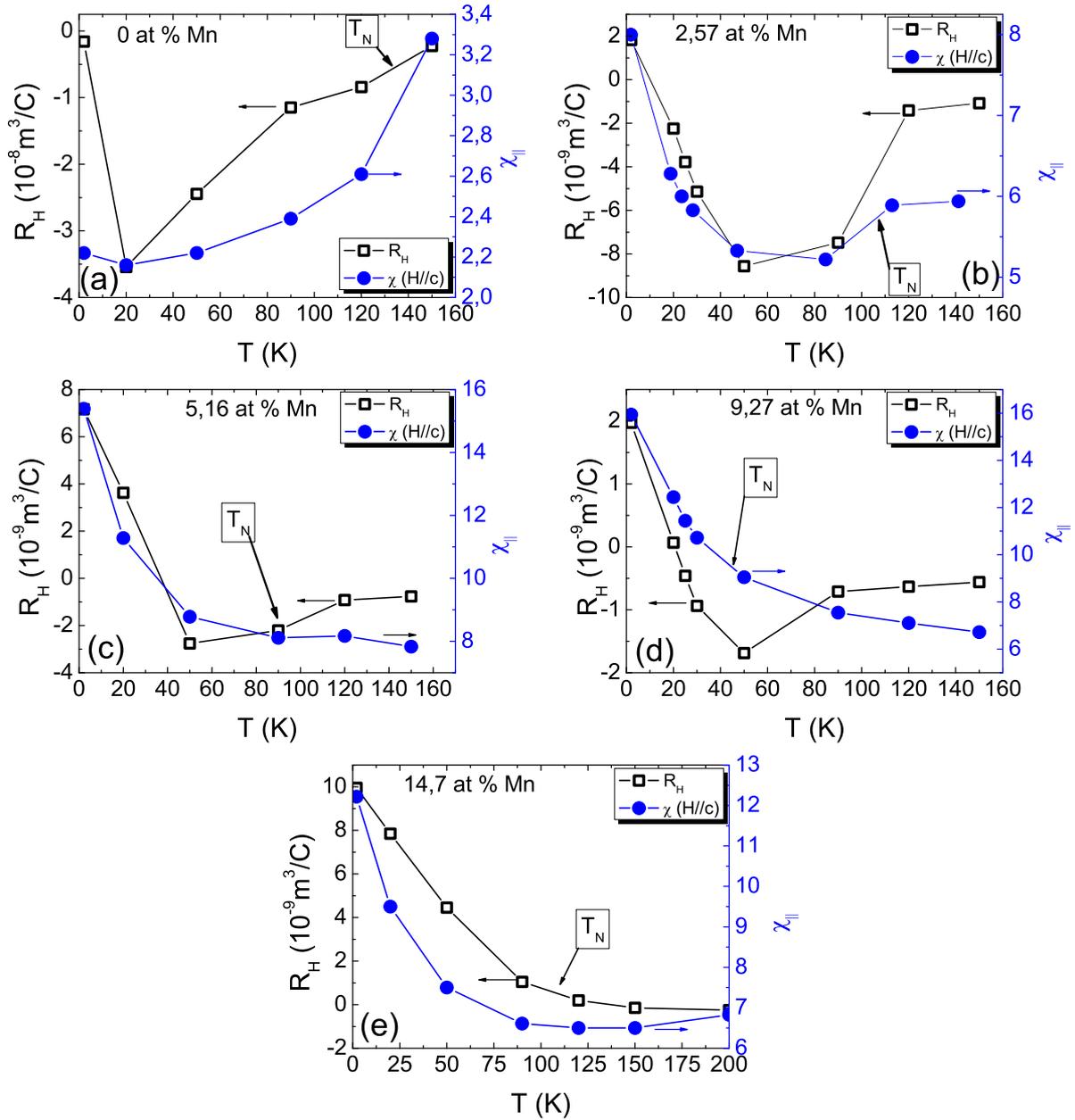


Figura 4.9: Resultados representativos do coeficiente de Hall total (R_H) e da susceptibilidade magnética (χ_{\parallel}) em função da temperatura um campo magnético aplicado de $\mu_0 H = 9$ T para o composto $Ba(Fe_{1-x}Mn_2)_2As_2$ com $x = 0, 2,57, 5,16, 9,27$ e $14,7$ at % de Mn. Os resultados de susceptibilidade magnética foram compilados da referência [71], apresentados no apêndice C.

porte, em geral, na série de ferropnictídeos estudada. Tais efeitos são, muito provavelmente, tão ou mais significativos que a reconstrução da superfície de Fermi causada pela distorção estrutural que acompanha a transição magnética nestes compostos [70]. Tal reconstrução afeta mais fortemente a magnetorresistência, tal como discutido na seção 4.2.

Os resultados de resistividade Hall no sistema $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ também sugerem que a forte dependência com o campo magnético aplicado deve estar relacionado à condução por duas bandas. Não se observa grande influência do termo anômalo nas isotermas porque, muito provavelmente, tanto R_S quanto $\chi_{||}$ não apresentam dependência com o campo magnético aplicado em temperaturas fixas. Porém, no comportamento de R_H em função da temperatura, nota-se a existência de uma forte e dominante contribuição do termo anômalo conforme se vê nas figuras (4.9).

4.3.3 Efeito Hall Anômalo e Resistividade

A teoria prevê que, para metais magnéticos, o coeficiente de Hall R_S é uma função da resistividade elétrica do tipo lei de potências [31][32], ou seja,

$$R_H \propto a_\alpha \rho^\alpha, \quad (4.8)$$

onde a_α é uma constante e ρ é a componente longitudinal do tensor resistividade elétrica. O parâmetro α pode assumir valores iguais a 1 ou 2, dependendo do mecanismo de espalhamento dominante (ver capítulo 1). Sabendo disso, constrói-se os gráficos apresentados nas figuras (4.10) numa tentativa de confirmar a presença da contribuição anômala ao efeito Hall no sistema $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$.

Em todas as amostras se observa uma dependência aproximadamente linear de R_H com ρ em temperaturas inferiores a T_N , indicado nas figuras (4.10) como linhas contínuas. Esse resultado sugere que, de fato, na região de temperaturas corresponde ao estado magneticamente ordenado, R_H é dominado pelo termo anômalo. O mecanismo de espalhamento por momentos magnéticos isolados (skew-scattering) é responsável pela contribuição anômala. Uma exceção ocorre na amostra não dopada, na qual se nota uma mudança na taxa de variação de R_H com ρ exatamente na mesma temperatura na qual a derivada $d\rho/dT$ muda de sinal (ver figura (4.1)), $T = 90$ K. Para temperaturas abaixo de 90 K R_H varia de modo aproximadamente linear com ρ , mas o coeficiente a_1 tem valor negativo, contrastando com as observações nas amostras dopadas.

Nota-se também que, acima da temperatura de transição magnética e estrutural, o coeficiente de Hall de todas as amostras contendo Mn diminui sua taxa de variação, em relação à temperatura (figura (4.9)) e também com relação à ρ (figura (4.10)), tendendo a um valor de saturação.

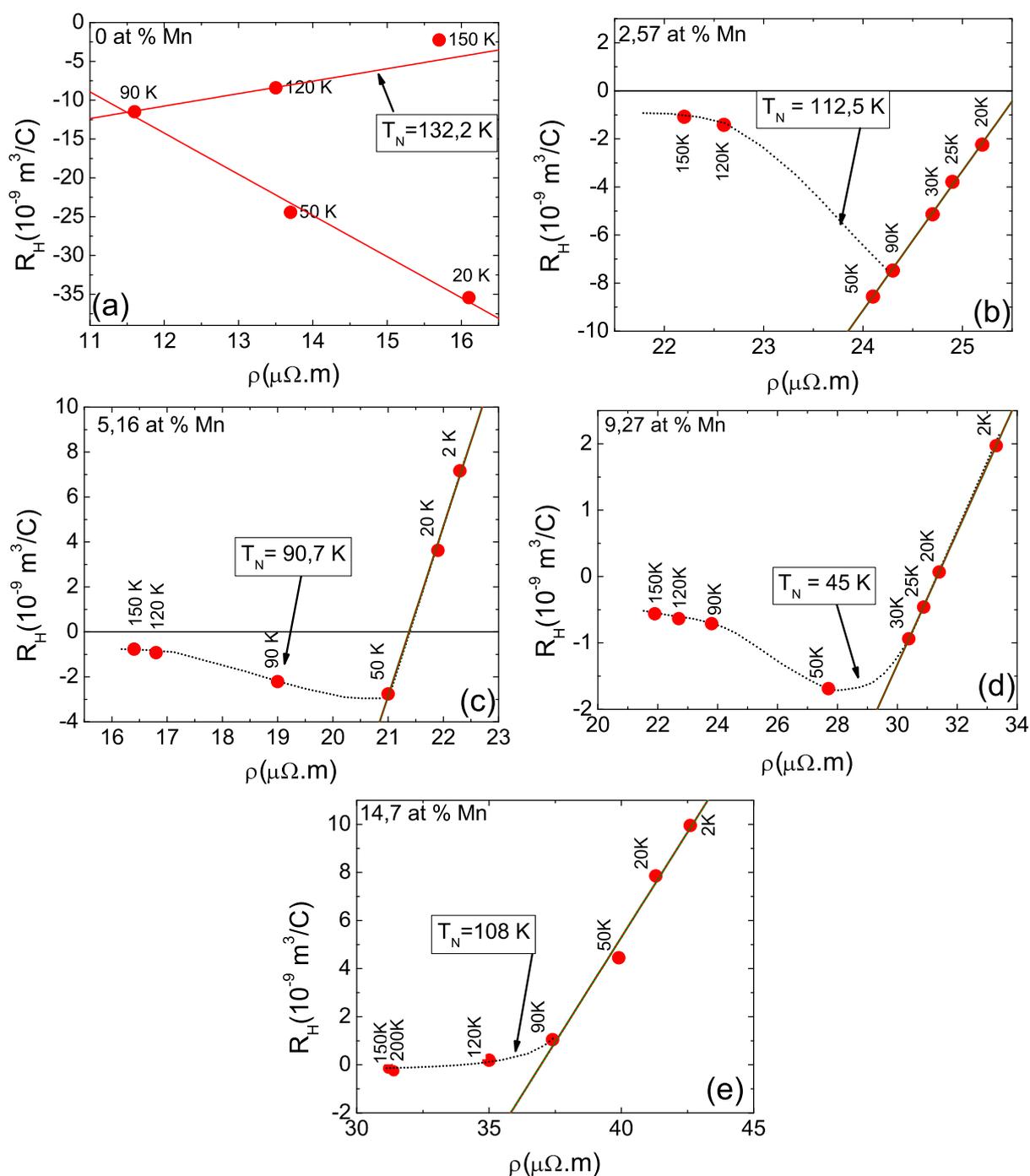


Figura 4.10: Coeficiente de Hall total (R_H) em função da resistividade para o campo magnético aplicado de $\mu_0 H = 9 \text{ T}$ para a série de compostos $Ba(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$, com $x = 0, 2.57, 5.16, 9.27$ e 14.7 at % Mn.

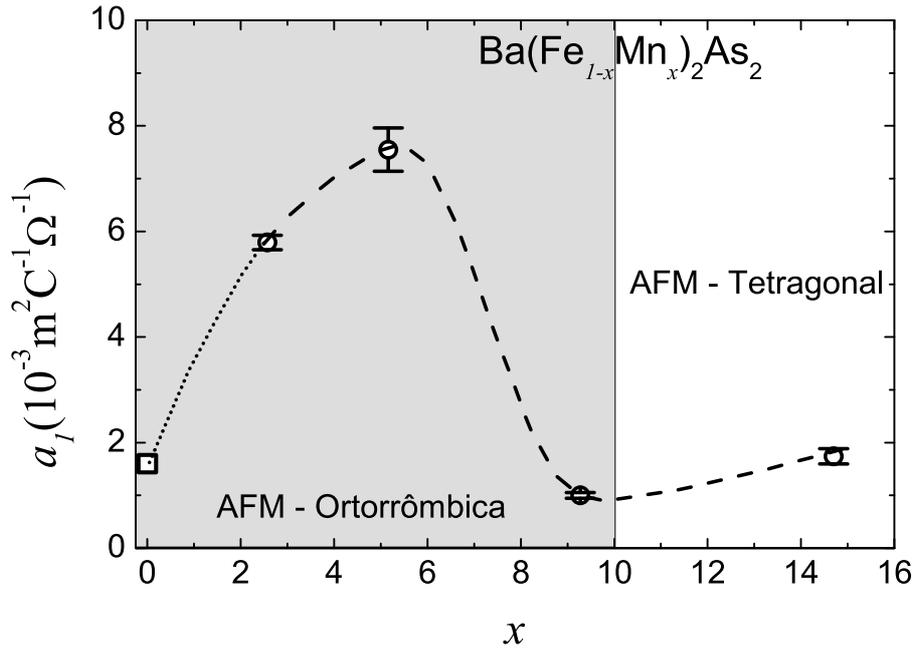


Figura 4.11: Constante a_1 em função da concentração de Mn (x) na série de compostos $Ba(Fe_{1-x}Mn_2)_2As_2$, com $x = 0, 2,57, 5,16, 9,27$ e $14,7$ at % Mn, determinada a partir dos ajustes mostrados na figura (4.10). O ponto para a amostra não dopada corresponde ao coeficiente a_1 ajustado na faixa entre 90 K e 150 K.

Esses resultados corroboram com a suposição de que o coeficiente de Hall anômalo está presente nestes compostos e que esta contribuição ao efeito Hall é forte e dominante no estado magneticamente ordenado.

A figura (4.11) apresenta o comportamento da constante a_1 em função da proporção de Mn determinada nos ajustes de R_H versus ρ , mostrados na figura (4.10). Nota-se um máximo da constante a_1 para a concentração de 5,16 at % Mn, que deve estar associado ao máximo de desordem que a impureza magnética (Mn) pode gerar neste sistema. Para valores maiores de x observa-se um rápido decréscimo da a_1 .

O comportamento do coeficiente a_1 em baixas concentrações de Mn é consistente com a teoria para o skew-scattering por impurezas isoladas, segundo o qual σ_{xy}^{sk} é inversamente proporcional à concentração de impurezas magnéticas [32]. No entanto, a forte diminuição do coeficiente a_1 para $x = 9,27$ e $x = 14,7$ at % Mn coincide com as alterações na estrutura de bandas eletrônicas nestas amostras em razão da proximidade da transição estrutural.

Capítulo 5

Compostos Intermetálicos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho)

Neste capítulo os resultados experimentais obtidos nos compostos intermetálicos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho) são apresentados e interpretados com base nos conceitos teóricos discutidos no capítulo 1. O objetivo principal desse estudo é identificar as contribuições ordinária e anômala à magnetorresistência e ao Efeito Hall dos referidos compostos. Inicia-se com a apresentação de medidas magnéticas, seguida das medidas de resistividade elétrica, calor específico e efeito magnetocalórico. Segue-se com a análise e discussão dos resultados de magnetorresistência e efeito Hall. Por fim, uma seção está reservada ao estudo de impedanciometria desenvolvido nos compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho).

5.1 Magnetização nos Boretos de Cobalto

As medidas magnéticas em função da temperatura no regime de baixos campos foram realizadas no IF-UFRGS. Entretanto, é importante ressaltar que as medidas da magnetização em função do campo magnético, necessárias para análise das medidas de efeito Hall, foram realizadas no Instituto Néel (Grenoble/França) pelos Drs. Diop e Isnard e são apresentadas no apêndice D.

5.1.1 Composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$

A figura (5.1) mostra medidas representativas das experiências de magnetização em função da temperatura, realizadas no magnetômetro de SQUID, para vários campos magnéticos aplicados no composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. Nota-se, em todas as medidas, que há uma resposta magnética intensa acima da transição de ordem magnética. Esse comportamento está relacionado à presença da fase minoritária de Co_2B ($T_C \sim 429 \text{ K}$).

Das experiências realizadas com baixos campos magnéticos aplicados (figuras (5.1)(a) e (b)), percebe-se um pico na magnetização intenso em torno da transição magnética (T_C). Esse pico está associado à ocorrência de um forte aumento da permeabilidade magnética nas vizinhanças da temperatura de ordenamento magnético, e é denominado, muitas vezes, como pico Hopkinson. O efeito Hopkinson pode ter como origem dois fenômenos físicos distintos: (i) a rotação da magnetização causada pela “variação” da energia de anisotropia ou (ii) o movimento das paredes de domínio causado pelo enfraquecimento das forças de “pinning”. Ainda nas experiências de baixos campos, observa-se efeitos de irreversibilidade magnética caracterizados pela separação das curvas ZFC e FC em temperaturas inferiores a T_C . Essa irreversibilidade magnética é quase totalmente suprimida para campos aplicados maiores que $H = 100$ Oe e completamente suprimida para $H = 1$ kOe, como pode ser visto nas figuras (5.1)(b) e (c).

Outro aspecto interessante das medidas de $M \times T$ são as anomalias vistas no regime de baixos campos (figuras (5.1)(a) e (b)) e baixas temperaturas ($T < T_C$). Logo abaixo de T_C , entre 100 K e 140 K, a magnetização é praticamente constante. Na faixa de

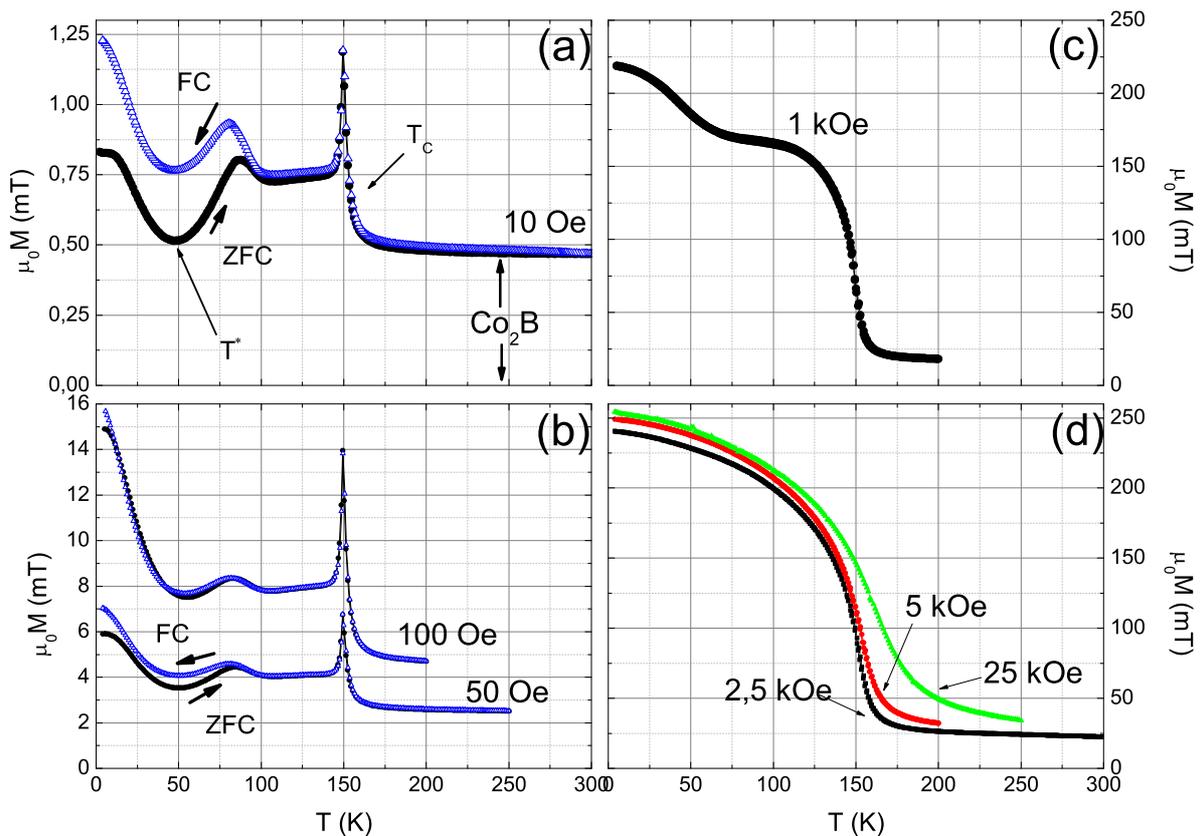


Figura 5.1: Magnetização em função da temperatura com campo magnético aplicado de (a) 10 Oe, (b) 50 Oe e 100 Oe, (c) 1 kOe e (d) 2,5 kOe, 5 kOe e 25 kOe para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. As medidas nos painéis (a), (b) e (c) foram feitas segundo os procedimentos FC (Field Cooling) e ZFC (Zero Field Cooling).

temperaturas entre 80 K e 100 K, a magnetização aumenta de intensidade conforme a temperatura diminui, apresentando um máximo local em torno de 80 K. Entretanto, para temperaturas inferiores a 80 K a magnetização diminui com a diminuição da temperatura até atingir um mínimo nas proximidades de 50 K. Em especial, no procedimento ZFC da medida com $H = 10$ Oe a resposta magnética do composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ parece se anular em torno de 50 K (T^*), restando apenas a contribuição da fase minoritária de Co_2B (figura (5.1)(a)). E finalmente, no regime de baixos campos e temperaturas inferiores a 50 K, a magnetização cresce rapidamente.

A curva da magnetização em função da temperatura para $H = 1$ kOe (figura (5.1)(c)) apresenta o comportamento esperado para um material ferromagnético no regime de temperaturas intermediárias ($75 \text{ K} < T < T_C$), no qual a magnetização tende a um valor de saturação conforme se diminui temperatura. Contudo, para temperaturas inferiores a 75 K a magnetização cresce inicialmente, e em seguida, dá indícios de tender a uma segunda saturação. Esse resultado pode estar associado à presença de *canting* dos momentos de Co, que seria paulatinamente suprimido em temperaturas abaixo de 50 K. A presença de *canting* implica na ocorrência de frustração, que se traduz nas irreversibilidades ZFC/FC observadas em baixos campos aplicados. A presença de frustração no sistema $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ não é surpreendente, uma vez que se sabe de estudos de difração de nêutrons realizadas no composto $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ que a estrutura magnética da rede de Co apresenta *canting* [66]. O *canting*, possivelmente, é originado pela competição entre acoplamentos ferro e antiferromagnético entre Co vizinhos. A variação em temperatura das constantes de acoplamento produz a complexa variação da magnetização observada nas figuras 5.1(a), (b) e (c).

A presença da contribuição antiferromagnética dá origem ao mínimo da magnetização observado em torno de 50 K. Entretanto, esse acoplamento antiferromagnético é suprimido à medida em que se aumenta a intensidade do campo magnético aplicado. No regime de campos intermediários ($H > 1$ kOe) o comportamento é predominantemente ferromagnético. Para as medidas de $M \times T$ com campos de 2,5 kOe, 5 kOe e 25 kOe, observa-se um comportamento típico de um ferromagneto, com um crescimento rápido da magnetização em temperaturas logo abaixo da temperatura de ordenamento magnético e uma tendência à saturação quando o sistema se aproxima do estado fundamental ($T \rightarrow 0$).

As figuras (5.2)(a) e (b) mostram as derivadas da magnetização em função da temperatura determinadas a partir das medidas realizadas com campo magnético aplicado de 10 Oe e 1 kOe, respectivamente. Observa-se nessas figuras um pico acentuado em $T = 149,5$ K, que denota, aproximadamente, a temperatura de transição ferromagnética, a qual não apresenta dependência significativa com o campos magnético.

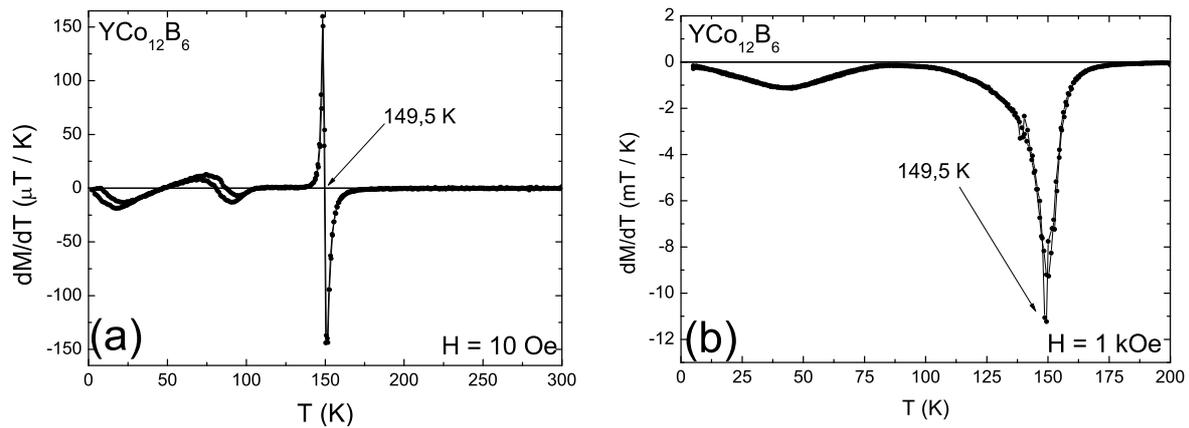


Figura 5.2: Derivada da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, determinada a partir das medidas realizadas em campo magnético aplicado de (a) 10 Oe e (b) de 1 kOe.

5.1.2 Composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$

A figura (5.3) apresenta medidas representativas da magnetização DC em função da temperatura, realizada no magnetômetro SQUID, para vários campos magnéticos aplicados, no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. Percebe-se nessas figuras que a contribuição ferromagnética devido a presença da fase minoritária de Co_2B é proporcionalmente menor que a da fase principal, quando comparada com as medidas no composto com $R = \text{Y}$, discutidas na seção anterior. A contribuição da fase Co_2B se manifesta, principalmente, na resposta magnética acima da transição de ordem magnética. Também é evidente em todos os painéis da figura (5.3) que uma acentuada e marcante diminuição da resposta magnética ocorre em torno de 50 K. Essa temperatura é denominada de temperatura de compensação (T_{Comp}). No $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ existem duas sub-redes magnéticas, uma associada ao elemento Gd e outra ao elemento Co. Estas sub-redes se acoplam antiferromagneticamente e se compensam em torno de 50 K, resultando em uma magnetização global aproximadamente nula nesta temperatura.

Na medida de magnetização em função da temperatura com campo aplicado de 10 Oe (figura (5.3)(a)) se observa uma variação abrupta da resposta magnética em torno de 160 K, que assinala a transição de fase magnética. Além disso, percebe-se a presença de efeitos de irreversibilidade magnética caracterizados pela separação entre as curvas FC e ZFC em temperaturas inferiores a T_C . Estas irreversibilidades se devem, em boa parte, à sensibilidade da estrutura de domínios à história magnética da amostra. O campo desmagnetizante limita o aumento da resposta magnética, dando origem a forma plana da magnetização no regime intermediário de temperaturas ($75 \text{ K} < T < 160 \text{ K}$). O efeito Hopkinson pode ser percebido na brusca variação da magnetização em torno de T_C . Diferentemente do $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, porém, no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ não se observa o pico

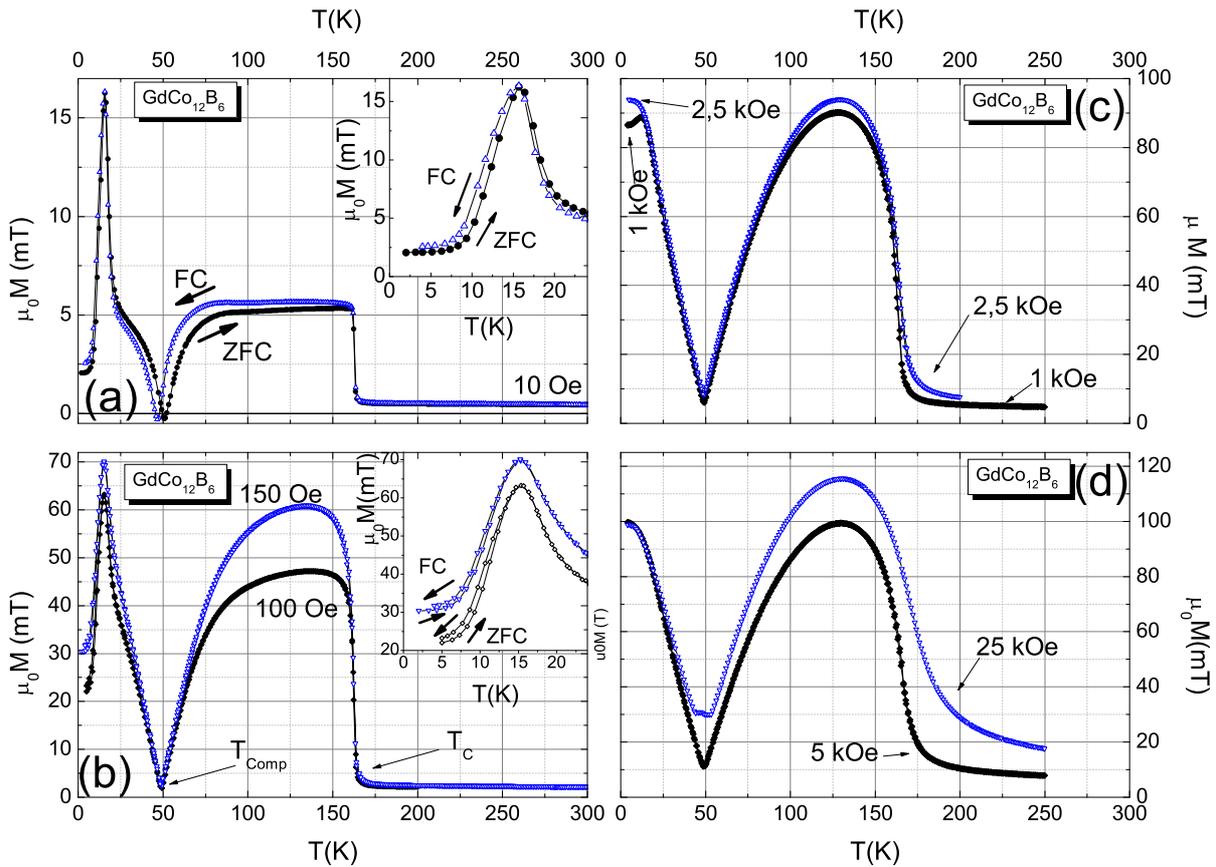


Figura 5.3: Magnetização em função da temperatura com campo magnético aplicado de (a) 10 Oe, (b) 100 Oe e 150 Oe, (c) 1 kOe e 2,5 kOe e (d) 5 kOe e 25 kOe para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. Os insertes apresentam uma ampliação na faixa de temperaturas entre 0 K e 25 K para os painéis (a) e (b). As medidas nos painéis (a), (b) e (c) foram feitas segundo os procedimentos FC (Field Cooling) e ZFC (Zero Field Cooling).

intenso em torno de temperatura de ordem magnética. No intervalo de temperaturas entre 50 K e 75 K, a magnetização diminui até se tornar nula em $T_{Comp} \approx 50$ K. Conforme a temperatura diminui de 50 K até 25 K, a resposta magnética aumenta, tendendo ao valor limitado pelo campo desmagnetizante. Por fim, na região de baixas temperaturas (entre 2 K e 25 K), a magnetização apresenta um pico intenso em torno de 15 K. Provavelmente esse pico está associado a um acoplamento tipo antiferromagnético que ocorre no composto em baixas temperaturas. Este acoplamento parece não ter relação com o acoplamento entre as sub-redes de Co e Gd uma vez que a temperatura do pico é inferior à T_{Comp} . No inserto do painel (5.3)(a), nota-se que a magnetização atinge um patamar em temperaturas inferiores à 7 K.

O pico em torno de 15 K permanece nas medidas com campo externo de 100 G, 150 G (figura (5.3)(b)) e 1 kOe (figura (5.3)(c)). Contudo, sua intensidade relativa diminui com o aumento do campo magnético aplicado, até não ser mais notado em campos magnéticos aplicados maiores que $H = 2,5$ kOe. No composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ a magnetização tende a

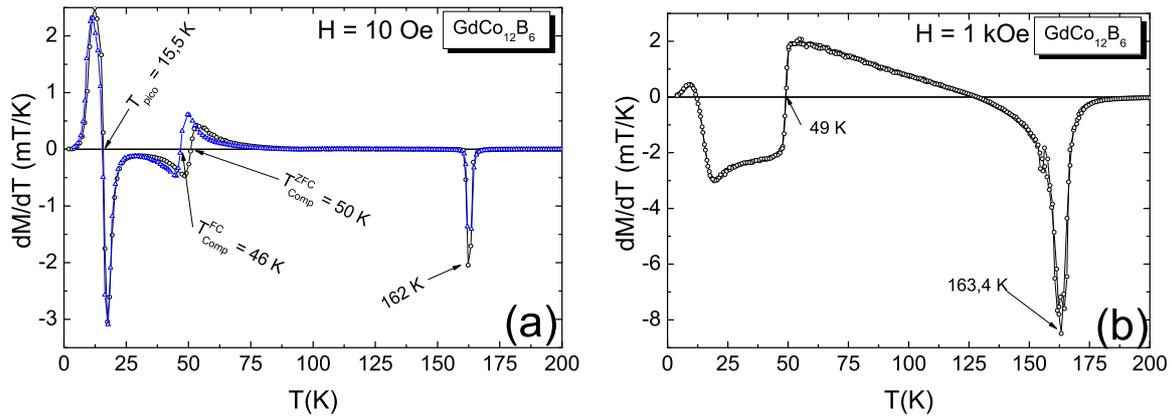


Figura 5.4: Derivada da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$, determinada a partir das medidas realizadas em campo magnético aplicado de (a) 10 Oe e (b) de 1 kOe. As medidas em 10 Oe são feitas segundo os processos ZFC (pontos) e FC (triângulos).

saturar para $H \approx 2,5$ kOe em baixas temperaturas ($T < 15$ K), como pode ser visto na figura (5.3)(c).

Em campos iguais ou superiores à $\mu_0 H = 2,5$ T (figura (5.3)(d)) a magnetização diminui fortemente mas não se anula em torno de T_{Comp} . Esse comportamento se deve a uma mudança na estrutura magnética induzida pelo campo externo aplicado, no qual os momentos magnéticos das sub-redes de Co e Gd passam, com o aumento do campo externo, de uma estrutura antiferromagnética colinear para uma estrutura ferromagnética não colinear [72].

As figuras (5.4)(a) e (b) mostram a derivada da magnetização em relação à temperatura para dois campos magnéticos aplicados, 10 Oe e 1 kOe. Percebe-se um pequeno aumento da temperatura de transição na medida com campo mais intenso ($H = 1$ kOe). Esse resultado é esperado já que o Gd fornece ao sistema uma forte contribuição ao campo de troca. A temperatura de compensação depende da história magnética em baixos campos, como pode ser visto na figura (5.4)(a). Já a temperatura no qual ocorre o pico de baixas temperaturas ($T_{pico} \approx 15,5\text{K}$) não é alterada com a ciclagem ZFC- FC.

5.1.3 Composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$

A figura (5.5) apresenta medidas representativas da magnetização DC em função da temperatura, realizadas no magnetômetro SQUID, para vários campos magnéticos aplicados, no composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$. Observa-se, nessas figuras, uma forte e abrupta variação da magnetização em torno de 150 K, que está associada ao estabelecimento de um ordenamento magnético. Percebe-se também que, em temperaturas superiores a 200 K, a contribuição da fase binária de Co_2B é significativamente maior que nos compostos estudados nas seções anteriores.

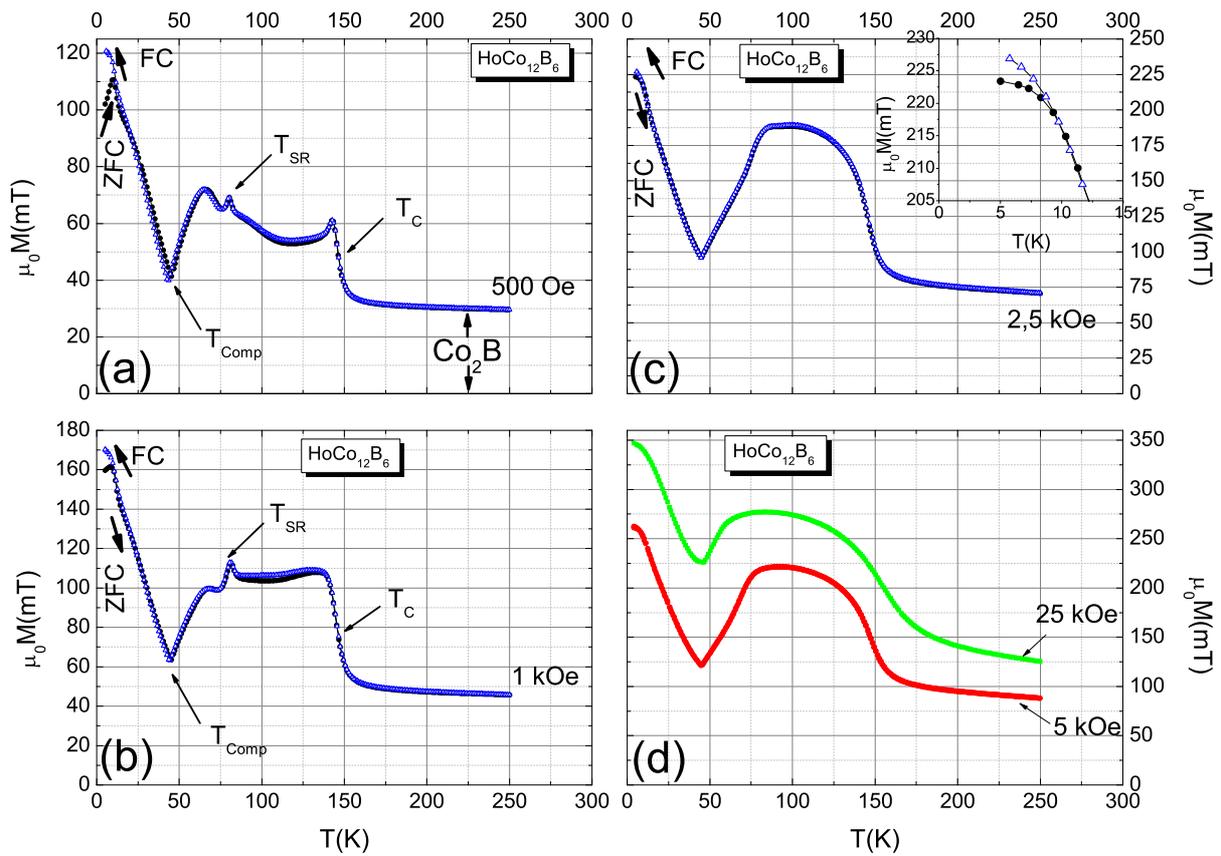


Figura 5.5: Magnetização em função da temperatura com campo magnético aplicado de (a) 500 Oe, (b) 1 kOe, (c) 2,5 kOe e (d) 5 kOe e 25 kOe para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$. Ampliação da magnetização na faixa de temperaturas entre 0 K e 15 K para $H = 2,5$ kOe no inserto do painel (c). Todas as medidas foram feitas segundo os procedimentos FC (Field Cooling) e ZFC (Zero Field Cooling). Irreversibilidades são mostradas em baixas temperaturas apenas nos campos inferiores a 2,5 kOe.

É evidente a marcante diminuição da magnetização em torno de 45 K em todos os campos aplicados. Assim como no caso do composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$, esse comportamento está associado à compensação das sub-redes de Ho e Co que ocorre na temperatura de compensação $T_{\text{Comp}} \approx 45$ K. Porém, a compensação é parcial, resultando em uma resposta magnética global não nula nesta temperatura característica, mesmo descontando o efeito da fase Co_2B .

Nota-se um pico Hopkinson marcante logo abaixo da temperatura de transição ($T_C \approx 150$ K) na figura (5.5)(a). Ainda no regime de baixos campos, observa-se outro pico em torno de $T_{\text{SR}} \approx 80$ K, na qual ocorre uma mudança no eixo fácil de magnetização, em que a orientação dos momentos magnéticos passa do plano basal para o eixo c com a diminuição da temperatura [60][65]. Trata-se de um fenômeno genericamente denominado de reorientação de spin [73]. A temperatura característica T_{SR} denota uma transição de fase magnética.

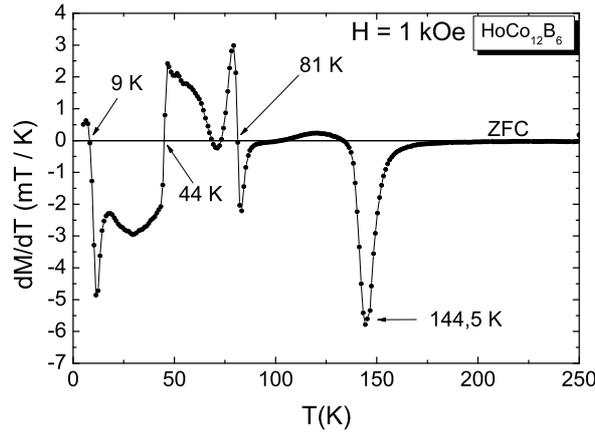


Figura 5.6: Derivada da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$, determinada a partir das medidas realizadas em campo magnético aplicado de 1 kOe e no procedimento ZFC.

Há também a presença de efeitos de irreversibilidade magnética caracterizados pela separação das curvas ZFC e FC. Estes efeitos são marcantes apenas em temperaturas inferiores ao máximo observado na magnetização (ZFC) em $T \approx 15$ K e se mantêm nas medidas realizadas em campos até 2,5 kOe, conforme mostra o inserto da figura 5.5(c). Esta característica de baixa temperatura é observada em todos os sistemas estudados e é, possivelmente, relacionada ao *canting* na sub-rede de Co, que se traduz em fortes efeitos de frustração.

A figura (5.6) mostra a derivada da magnetização em relação à temperatura para a medida com $H = 1$ kOe realizada segundo o procedimento ZFC. Nota-se, nesta figura, um pico acentuado em torno de 144,5 K que denota, aproximadamente, a temperatura de transição (T_C). Determina-se também as temperaturas nas quais ocorrem a reorientação de spin ($T_{SR} \approx 81$ K) e compensação das sub-redes ($T_{Comp} \approx 44$ K). A temperatura de compensação está de acordo com o encontrado na literatura. Entretanto, a temperatura de reorientação de spin $T_{SR} \approx 81$ K encontrada nesse estudo é um pouco superior à reportada na literatura, $T_{SR} \approx 76$ K, obtida de medidas de susceptibilidade AC [60][65].

5.2 Resistividade, Calor Específico e Efeito Magnetocalórico

5.2.1 Composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$

5.2.1.1 Resistividade

A figura (5.7)(a) mostra a medida de resistividade elétrica (ρ) e sua derivada ($\frac{d\rho}{dT}$) em função da temperatura para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. O comportamento observado na resistividade é típico de um sistema ferromagnético, no qual a transição da fase paramagnética para o estado ordenado magneticamente é percebida como uma mudança marcante na taxa de variação de ρ em função da temperatura no ponto crítico ($T_C \approx 150$ K). A mudança de ordem magnética é mais evidente quando se observa a derivada da resistividade em relação à temperatura ($d\rho/dT$), mostrada no inserto da figura (5.7)(a). Esta derivada apresenta um pico pronunciado em torno de 148,5 K. Este comportamento evidencia a ocorrência de uma transição de fase magnética nas vizinhanças da temperatura do máximo em $d\rho/dT$. Nesta região, as flutuações que dominam o comportamento da contribuição magnética ao calor específico também são responsáveis pelo espalhamento eletrônico. Assim, o comportamento crítico do calor específico eletrônico nas vizinhanças da transição de fase ferromagnética é reproduzido em $\frac{d\rho}{dT}$ [74]. Em geral, o pico na derivada ocorre numa temperatura pouco inferior a T_C .

5.2.1.1.1 Contribuição Resistiva Devido à Interação Elétron-Fônon

Num metal em que é válida a aproximação de condução por banda única, a resistividade devida ao espalhamento eletrônico por fônons pode ser descrita pela fórmula de Bloch [75][42]:

$$\rho_i = 4\rho_\theta \left(\frac{T}{\theta_R}\right)^5 D_5 \left(\frac{\theta_R}{T}\right), \quad (5.1)$$

onde ρ_θ é uma constante, θ_R é uma temperatura característica do metal e D_5 é a integral de Debye definida como:

$$D_5 = \int_0^{\frac{\theta_R}{T}} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}, \quad (5.2)$$

onde z é um número real e positivo.

Para se determinar o valor de θ_R , usa-se a expressão:

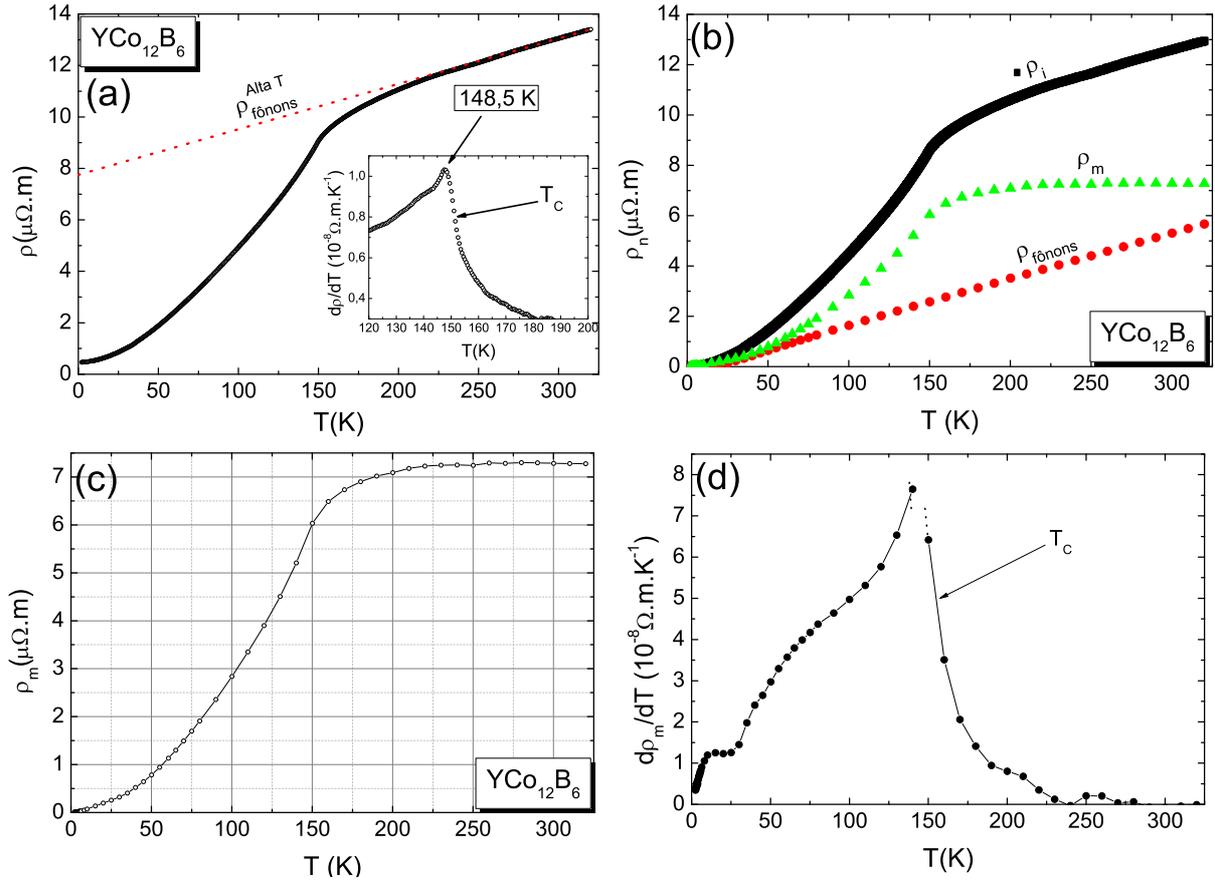


Figura 5.7: (a) Comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ na ausência de campo magnético aplicado. A reta pontilhada indica um ajuste aos pontos experimentais de alta temperatura para estimativa da contribuição de fônons. No inserto, mostra-se o comportamento da derivada $\frac{d\rho}{dT}$ em função da temperatura nas vizinhanças de T_C . (b) Resistividade elétrica ideal ρ_i (quadrados) e estimativas para as contribuições de desordem de spin ρ_m (triângulos) e da interação elétron-fônon ρ_{fonon} no $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. (c) Estimativa da resistividade devida à desordem de spin. (d) Derivada $\frac{d\rho_m}{dT}$ em todo o intervalo de temperaturas estudado.

$$\theta_R = \left(497,6 \frac{T_B^5 \rho_i(T_A)}{T_A \rho_i(T_B)} \right)^{1/4}, \quad (5.3)$$

onde os índices A e B identificam os limites de altas ($T \gg \theta_R$) e baixas ($T \ll \theta_R$) temperaturas, respectivamente [76]. O regime de altas temperaturas é caracterizado pela dependência linear da resistividade com a temperatura. No composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ este regime é facilmente identificado em $T \gtrsim 275 \text{ K}$ (reta pontilhada na figura (5.7)(a)). Contudo, no regime de baixas temperaturas, espera-se que a resistividade seja proporcional à T^n com um expoente aproximadamente igual à 5. Porém, para o caso do composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, não foi possível identificar um expoente $n = 5$ na resistividade de baixas temperaturas. Provavelmente a contribuição do espalhamento elétron-mágnon, proporcional a T^2 , domine neste limite. Para a estimativa de θ_R com a expressão (5.3), escolheu-se

$T_B = 20$ K porque em um grande número de metais de transição e terras-raras o regime de baixas temperaturas é observado em torno e abaixo desta temperatura [76]. Por outro lado, nesta temperatura o espalhamento elétron-fônon tende a superar os demais processos. Substituindo os valores de $\rho_i(T_B = 20K)$ e $\rho_i(T_A = 300K)$ em (5.3), obtém-se $\theta_R = 125$ K. A constante ρ_θ é determinada a partir da inclinação do ajuste linear de altas temperatura, visto que $\rho_i = 4\rho_\theta \left(\frac{T}{\theta_R}\right)$ nessa faixa de temperaturas. O valor estimado é $\rho_\theta = 55 \times 10^{-8}\Omega.m$. Substitui-se, então, as constantes θ_R e ρ_θ na expressão (5.1) para estimar a contribuição da interação elétron-fônon no composto $YCo_{12}B_6$ em toda a faixa de temperaturas estudada (ver figura (5.7)(b)).

5.2.1.1.2 Contribuição Resistiva Devido à Desordem de Spin

O termo de desordem de spin é estimado através da subtração $\rho_m = \rho_i - \rho_{fonon} - \rho_0$ (onde $\rho_0 = 4,6 \times 10^{-7}\Omega.m$ e é definida como a resistividade residual) . Os resultados assim obtidos também são apresentados na figura (5.7)(b). Nota-se que as contribuições de desordem de spin e da interação elétron-fônon apresentam mesma ordem de grandeza. Esse resultado sugere a presença de fônon macios presentes no sistema, o que torna a contribuição elétron-fônon eficaz para o espalhamento eletrônico.

A figura (5.7)(c) apresenta a resistividade magnética devido a desordem de spin. Percebe-se que as flutuações magnéticas se estendem por uma larga faixa de temperaturas acima de T_C . A resistividade ρ_m atinge o valor máximo apenas em 250 K. Para temperaturas inferiores a T_C , ρ_m diminui rapidamente com a diminuição da temperatura. Na figura (5.7)(d), que mostra a derivada do termo de desordem de spin em função da temperatura, torna-se evidente o comportamento crítico, descrito anteriormente, segundo o qual, acima de T_C , $d\rho_m/dT$ tende a zero rapidamente com o aumento da temperatura. Entretanto, na faixa de temperaturas entre 10 K e 30 K, a resistividade devido à desordem de spin apresenta um comportamento anômalo, no qual se observa uma dependência praticamente linear de ρ_m com a temperatura. Nesta mesma faixa de temperatura, a magnetização no regime de baixos campos aumenta rapidamente. Os resultados de resistividade e magnetização sugerem que uma mudança na estrutura magnética ocorre na região de baixas temperaturas.

5.2.1.2 Calor Específico

A figura (5.8)(a) mostra o calor específico em função da temperatura no intervalo entre 2 K e 300 K. Esta medida foi realizada pelo Dr. Diop no Instituto Néel. Nota-se um pico em torno de 148 K que demarca a transição de fase magnética. No inserto, mostra-se uma ampliação da região de baixas temperaturas. Nesta região, o calor específico de um metal magnético pode ser escrito como [42]

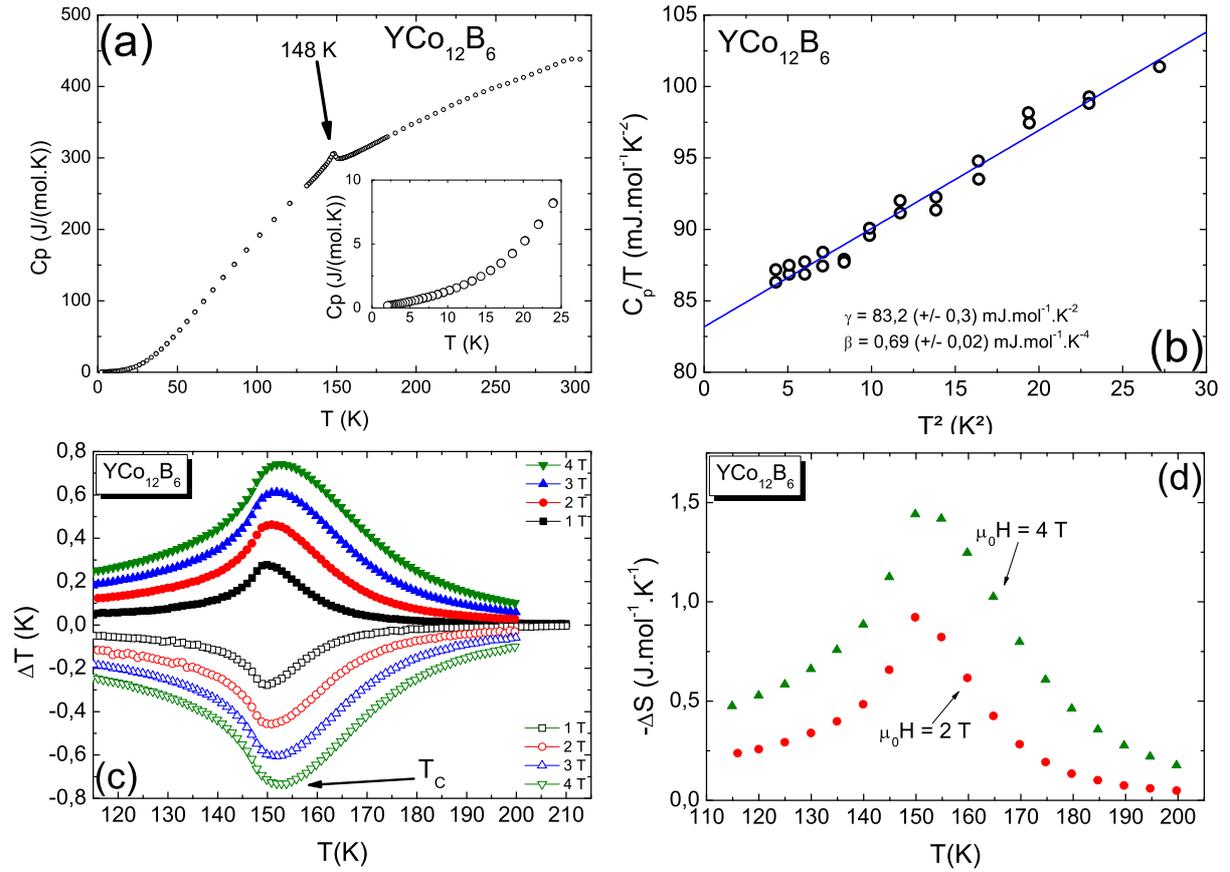


Figura 5.8: (a) Calor específico em função da temperatura para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. (b) Comportamento de C_p/T em função de T^2 em baixas temperaturas. A reta de ajuste aos pontos experimentais fornece as contribuições eletrônica e da rede ao calor específico. Medida de C_p foi realizada pelo Dr. Diop. (c) Variação da temperatura devido ao efeito magnetocalórico no composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ para quatro campos aplicados ($\mu_0 H = 1, 2, 3$ e 4 T). (d) Variação da entropia em função da temperatura para os campos fixos de $\mu_0 H = 2 \text{ T}$ e $\mu_0 H = 4 \text{ T}$ obtida à partir dos resultados em (c).

$$C_p(T) = \gamma T + \beta T^3 + F_m(T), \quad (5.4)$$

onde γT é a contribuição dos elétrons de condução, βT^3 é a contribuição das vibrações da rede cristalina e $F_m(T)$ é o termo devido às excitações magnéticas. Em muitos casos, este termo é pequeno e pode ser desprezado frente aos outros dois.

Com intuito de estimar as constantes γ (contribuição eletrônica) e β (contribuição da rede), construiu-se a curva de C_p/T versus T^2 . A partir do ajuste linear feito entre 2 K e $5,2 \text{ K}$, obteve-se os valores $\gamma = 83,2 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ e $\beta = 0,69 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$ (ver figura (5.8)(b)). Esses valores de α e β são os mesmos encontrados por Diop e reportados na referencia [60]. O valor da temperatura característica de Debye, estimada a partir da constante β ($\theta_D = (12\pi^4 R/5\beta)^{1/3}$), é $\theta_D = 141 \text{ K}$. Este valor é muito próximo à temperatura $\theta_R = 125 \text{ K}$, determinada a partir dos resultados de resistividade. Considerando a

razão entre as constante γ (experimental) e $\gamma_{teorico}$ (valor teórico estimado para um gás de elétrons livres), obtém-se a massa efetiva $m^* \approx 5,5m_e$, supondo que a valência para o Co é +1 (para Co^{+2} , $m^* \approx 3,06m_e$).

5.2.1.3 Efeito Magnetocalórico

Além do calor específico, foram também realizadas medidas do efeito magnetocalórico (EMC) no $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. Os resultados das medidas de variação da temperatura (ΔT) produzido pela aplicação de campo magnético em temperatura fixa é apresentado na figura (5.8)(c) para 4 campos magnéticos. As variações ΔT foram determinadas para um grande número de temperaturas no intervalo entre 115 K e 200 K, de modo que o painel (5.8)(c) representa ΔT em função de T. Quando a amostra é imersa no campo magnético, ocorre um aumento da temperatura (símbolos preenchidos). No processo inverso, ocorre uma diminuição da temperatura (símbolos abertos). O EMC está associado à entropia magnética pela relação:

$$\Delta S(\Delta H, T) = \Delta T \frac{C_p(H = 0, T)}{T}, \quad (5.5)$$

onde ΔS é a variação da entropia. Usando o resultado das medidas de C_p e do EMC, constrói-se a figura (5.8)(d), a qual apresenta a variação da entropia em função da temperatura em presença de campos fixos. A entropia diminui em torno de T_C , como esperado para um ferromagneto submetido a um campo magnético.

5.2.2 Composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$

5.2.2.1 Resistividade

Na figura (5.9)(a) se apresenta o comportamento da resistividade elétrica para uma mesma amostra do composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ antes e depois de ciclagens em temperatura e campo. A ordem das medidas foram: (1) primeira medida; (2) medida após um ciclo em temperatura ($2 \text{ K} < T < 320 \text{ K}$); (3) após dois ciclos em temperatura ($2 \text{ K} < T < 320 \text{ K}$) e um ciclo em campo ($-9 \text{ T} < \mu_0 H < 9 \text{ T}$) e (4) após três ciclos em temperatura e dois ciclos em campo. A medida (4) reproduz a medida (3). Considera-se que as curvas (3) e (4) correspondem ao estado de equilíbrio de amostra. Em todas as curvas, percebe-se mudanças marcantes no valor absoluto de ρ em altas temperaturas e na taxa de variação de ρ em função da temperatura acima de $T_C \approx 160 \text{ K}$, que demarca a transição de fase ferromagnética. Para temperaturas inferiores a T_C a resistividade diminui rapidamente com a diminuição da temperatura, em razão da diminuição da entropia magnética. Porém, em altas temperaturas, observa-se diferenças significativas entre as curvas (1) e (2) e a situação estável representada pelas curvas (3) e (4). Esse resultado sugere que, embora a

amostra seja policristalina, inicialmente apresentava textura e, na medida em que passou por ciclagens em temperatura e em campo, a resistividade recaiu na média esperada para um policristal. No entanto, as anomalias observadas na fase paramagnética, nas curvas (1) e (2), nas quais se observa aumentos da resistividade em temperaturas razoavelmente bem definidas ($T^\dagger \cong 230$ K na curva (1) e $T^\dagger \cong 240$ K na curva (2)) não são facilmente explicáveis. Estas anomalias podem se originar de características da microestrutura como micro-fissuras, campos de discordância e outras que são eliminadas ou atenuadas com ciclagens em temperatura e campo.

Na figura (5.9)(b), mostra-se o comportamento de $d\rho/dT$ em função da temperatura para as medidas representadas pela curva (3). Observa-se um comportamento muito similar ao do composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, com destaque para um pico acentuado nas vizinhanças de T_C (em torno de 160,5 K) e tendendo a um valor constante conforme a temperatura aumenta. Além do comportamento crítico da resistividade nas proximidades de T_C , percebe-se uma mudança da curvatura de $d\rho/dT$ em torno de T_{Comp} , provavelmente devido ao termo magnético da resistividade.

5.2.2.1.1 Contribuição Resistiva Devido à Interação Elétron-Fônon

A estimativa da contribuição devido à interação elétron-fônon foi feita da mesma forma que para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. O regime de altas temperaturas, no qual ρ_i apresenta dependência linear com T , ocorre em temperaturas acima de 260 K como mostra o ajuste com uma linha reta na figura (5.10)(a). Para identificar o regime de baixas temperaturas ($\rho_i \propto T^5$), fez-se um gráfico de ρ_i/T^2 versus T^3 (ver figura (5.10)(b)), no qual se verifica que tal regime ocorre na faixa de temperaturas entre 27 K e 45 K, que são surpreenden-

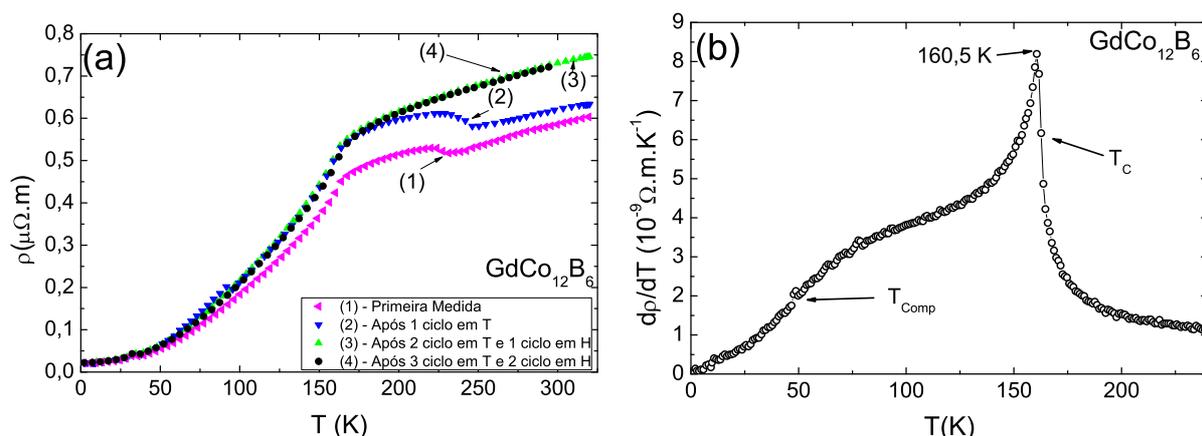


Figura 5.9: (a) Resistividade elétrica em função da temperatura para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ na ausência de campo magnético aplicado. As diferenças entre as 4 medidas apresentadas se devem às ciclagens em temperatura discutidas no texto. (b) Derivada $d\rho/dT$ em função de T para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ segundo a curva (3) do painel (a).

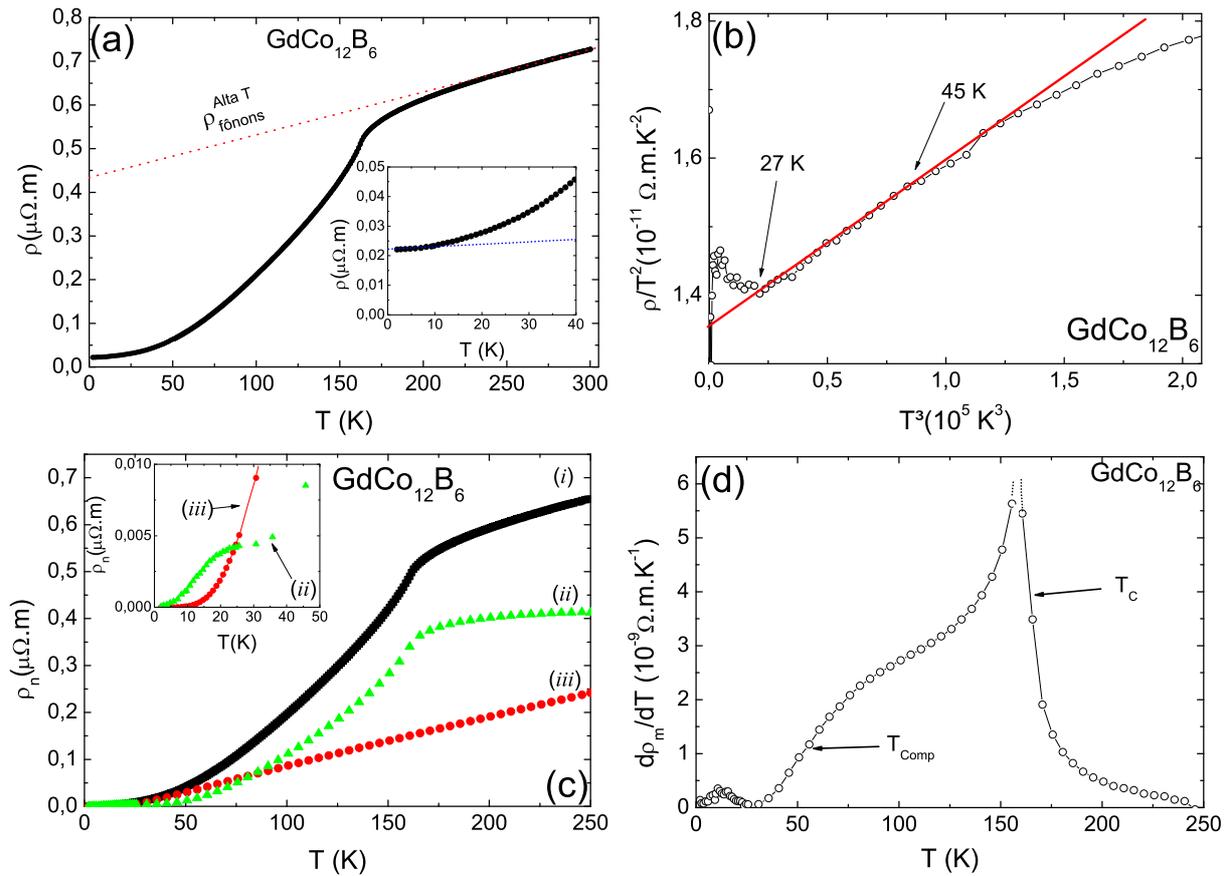


Figura 5.10: (a) Comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ na ausência de campo magnético aplicado. A reta pontilhada indica um ajuste aos pontos experimentais de alta temperatura para estimativa da contribuição de fônons no regime de altas temperaturas. (b) Determinação do regime de validade do comportamento $\rho \propto T^5$. (c) Resistividade elétrica ideal ρ_i (quadrados - (i)) e estimativas para as contribuições de desordem de spin ρ_m (triângulos - (ii)) e da interação elétron-fônon ρ_{fonon} (círculos - (iii)) no $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. No inserto, mostra-se o comportamento de ρ_m e ρ_{fonon} em baixas temperaturas. (d) Derivada $\frac{d\rho_m}{dT}$ em todo o intervalo de temperaturas estudado.

temente elevadas. Substitui-se os valores de $T_A = 30$ K, $T_B = 300$ K, $\rho_i(T_A = 30$ K) e $\rho_i(T_B = 300$ K) na expressão (5.3) para a determinação de θ_R . O valor estimado para esta temperatura característica é $\theta_R = 193$ K. Por fim, determina-se o valor da constante ρ_θ a partir do ajuste linear feito no regime de altas temperaturas ($\rho_\theta = \left(\frac{A\theta_R}{4}\right)$, onde A é o coeficiente angular da reta) e obtém-se $\rho_\theta = 4,7 \times 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$. Os valores estimados para as temperaturas características θ_R , as constantes ρ_θ e outros parâmetros para todos os compostos estudados estão listados na tabela (5.1), apresentada na seção 5.3.

A partir das constantes θ_R e ρ_θ , estima-se a resistividade devida à interação elétron-fônon segundo a expressão de Bloch (expressão (5.1)), a qual está mostrada na figura (5.10)(c).

5.2.2.1.2 Contribuição Resistiva Devido à Desordem de Spin

A contribuição magnética à resistividade do composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ foi determinada descontando-se a resistividade residual e a contribuição elétron-fônon da resistividade medida ($\rho_m = \rho_{\text{medido}} - \rho_0 - \rho_{\text{fonon}}$). A resistividade residual foi determinada por extrapolação do comportamento de ρ_{medido} para $T = 0$ K. Este termo também havia sido removido na análise da contribuição resistiva referente ao espalhamento eletrônico por fônons. O valor obtido para a resistividade residual é $\rho_0 \approx 2,2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (inserto da figura (5.10)(a)). Este valor da resistividade residual é bastante baixo tratando-se o $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ de um composto intermetálico com estrutura cristalina complexa. Um valor pequeno de ρ_0 , em geral, indica um bom ordenamento cristalino, em que pese se saiba que inclusões da fase Co_2B estejam presentes na amostra $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ investigada. As estimativas para cada termo da resistividade ideal são mostrados na figura (5.10)(c).

O comportamento da derivada referente ao termo magnético, $d\rho_m/dT$, em função da temperatura é similar ao de $d\rho/dT$ para temperaturas superiores à 75 K, como pode ser visto na figura (5.10)(d). Entretanto, há um comportamento diferenciado em temperaturas inferiores a T_{Comp} : na faixa de temperaturas entre 25 K e 30 K $d\rho_m/dT$ é praticamente nula. Essa característica pode ser também observada na curva de $\rho \times T$ (inserto na figura (5.10)(c)), onde ρ_m mostra um patamar. Em $T = 25$ K, observa-se uma mudança drástica na magnetização medida com um campo aplicado igual à 10 Oe (figura (5.3)(a)), conforme discutido na seção (5.1.2). Na mesma medida $M \times T$, observa-se um pico intenso em $T = 15$ K, que sugere o estabelecimento de uma ordem tipo antiferromagnética. Um comportamento análogo é observado também na derivada $d\rho_m/dT$ que mostra um pequeno pico nesta temperatura, corroborando com a suposição do surgimento de uma ordem magnética em 15 K.

A figura (5.11) mostra um gráfico de resistividade ideal dividida por T^2 versus T no regime de baixas temperaturas. No intervalo entre $12 \text{ K} < T < 25 \text{ K}$, obtém-se que $\rho_i \propto T^2$, tal como esperado em regiões em que o espalhamento resistivo dominante é o elétron-magnon [42][76]. No limite de muito baixas temperaturas ($T < 10$ K), a figura (5.11) (ver linha pontilhada) sugere que $\rho_i \propto T^3$. Uma possibilidade de interpretação para este resultado é que esse comportamento seja originado pelo termo de mistura de spin proposto no modelo de duas correntes de Campbell e Fert [28].

5.2.2.2 Calor Específico

A figura (5.12)(a) mostra o comportamento do calor específico à pressão constante (C_p) em uma faixa de temperatura entre 2 K e 300 K. Nota-se um pico em 160,7 K, logo abaixo de T_C . No inserto está uma ampliação da região de baixas temperaturas. Com intuito de estimar as constantes γ (contribuição eletrônica) e β (contribuição da rede),

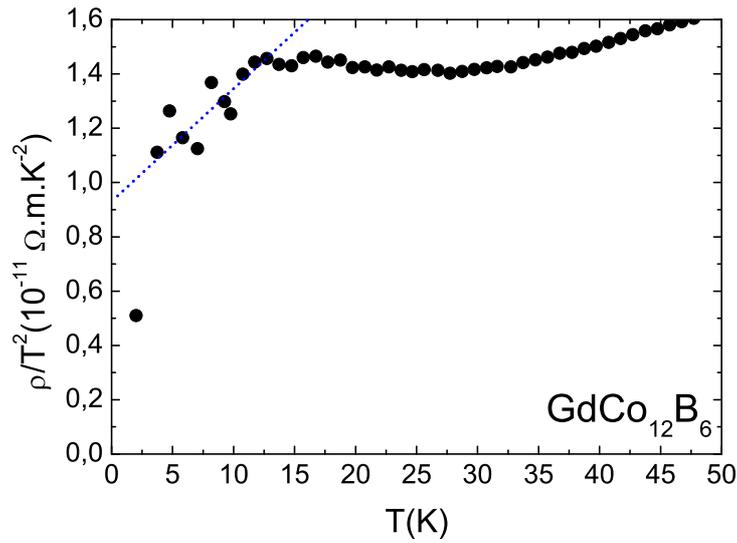


Figura 5.11: Resistividade ideal dividida por T^2 em função da temperatura para temperaturas inferiores à 50 K.

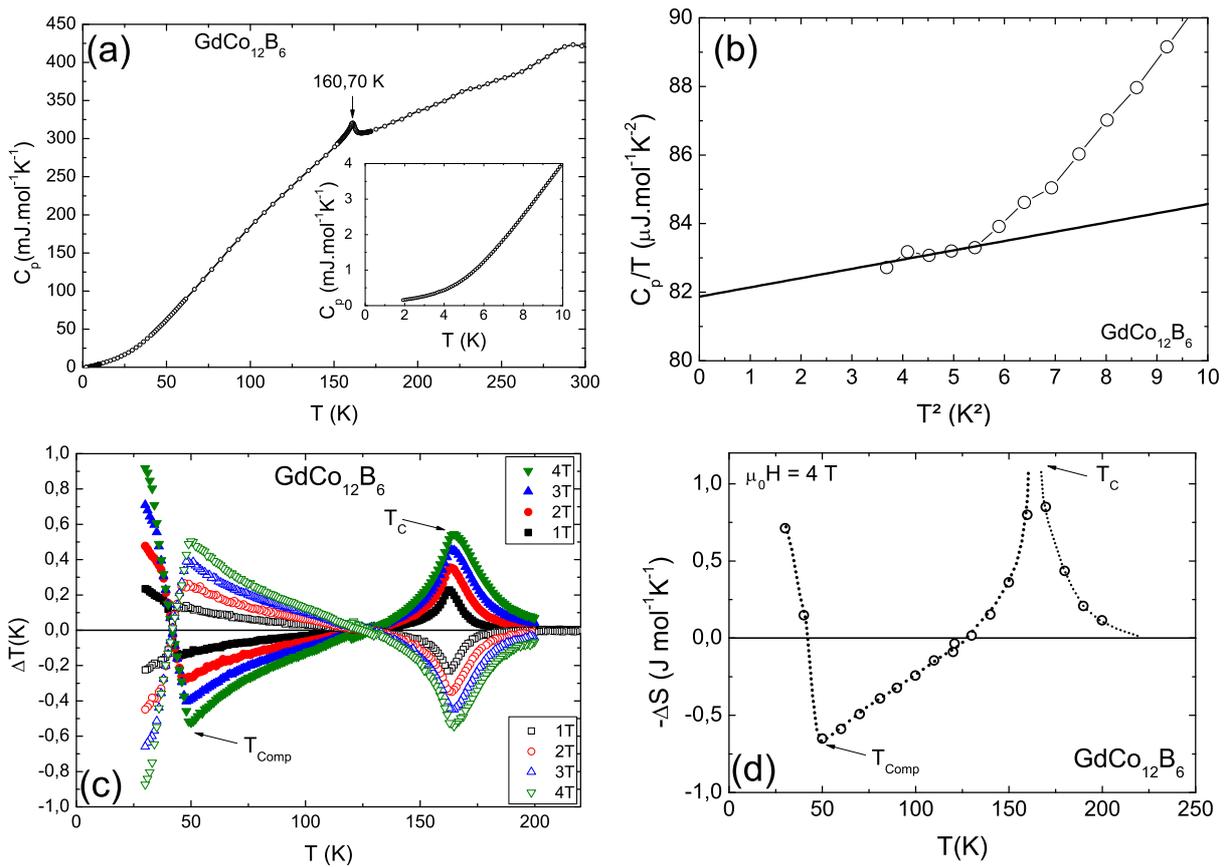


Figura 5.12: (a) Calor específico em função da temperatura para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. (b) Comportamento de C_p/T em função de T^2 no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. A reta correspondente a um ajuste dos pontos experimentais no regime de baixas temperaturas. (c) Variação da temperatura devida ao efeito magnetocalórico no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ para quatro campos aplicados ($\mu_0 H = 1, 2, 3$ e 4 T). (d) Variação da entropia magnética em função da temperatura em $\mu_0 H = 4$ T.

construiu-se a curva de C_p/T versus T^2 (ver figura (5.12)(b)). Contudo, verifica-se que o regime linear ocorre apenas em temperaturas inferiores a 2,4 K. Esse comportamento evidencia a presença de uma contribuição de excitações magnéticas ao calor específico no regime de baixas temperaturas. A partir do ajuste linear feito em uma faixa muito estreita de temperatura, entre 2 K e 2,35 K, obteve-se os valores de $\gamma = 81,9 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ e $\beta = 0,27 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-4}$. A temperatura característica de Debye encontrada a partir de β é $\theta_D = 193 \text{ K}$ (onde $\theta_D = (12\pi^4 R/5\beta)^{1/3}$). Este valor é o mesmo da temperatura $\theta_R = 193 \text{ K}$ determinado a partir dos resultados de resistividade discutidos na seção 5.2.2.1.1. A partir da razão entre as constante γ (experimental) e $\gamma_{teorico}$ (valor teórico estimado para um gás de elétrons livres), obtém-se a massa efetiva $m^* \approx 5,4m_e$, supondo uma valência para o Co de +1 (para Co^{+2} $m^* \approx 3m_e$).

5.2.2.3 Efeito Magnetocalórico

Resultados de efeito magnetocalórico (EMC) são mostrados na figura (5.12)(c). Nesta figura está representada a variação da temperatura (ΔT) em função de T gerado pela aplicação de 4 valores distintos de campos magnéticos. Os resultados da variação da entropia, $\Delta S(H,T)$, obtidos conforme procedimento discutido na seção 5.2.1.3, estão mostrados na figura (5.12)(d). A entropia diminui em torno de T_C , como esperado. Contudo, a entropia aumenta gradativamente a medida em que se diminui a temperatura até T_{Comp} . Esse resultado é consistente com a suposição formulada com base nas medidas de magnetização no regime de baixos campos (seção 5.1.2) de que os momentos magnéticos de Co apresentam “canting” no intervalo de temperaturas próximas a T_{Comp} . Em temperaturas inferiores a T_{Comp} a entropia diminui drasticamente indicando o estabelecimento de um estado ordenado magneticamente. Este resultado também é consistente com as análises dos resultados de magnetização e resistividade.

5.2.3 Composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$

5.2.3.1 Resistividade

A figura (5.13)(a) mostra a resistividade elétrica em função da temperatura para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$. Assim como nos demais boretos de cobalto estudados nesse trabalho, observa-se o efeito da transição de ordem magnética nas proximidades de 140 K. Diferentemente do composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$, não se observou evolução do comportamento de alta temperatura da resistividade com ciclagens em temperatura e campo.

O ajuste linear ao regime de altas temperaturas da resistividade foi realizado em $T \gtrsim 300 \text{ K}$ (figura (5.13)(a)). O regime de baixas temperaturas ($\rho_i \propto T^5$) ocorre na faixa de temperaturas entre 20 K e 35 K, como pode ser visto na figura (5.13)(b). Determinou-

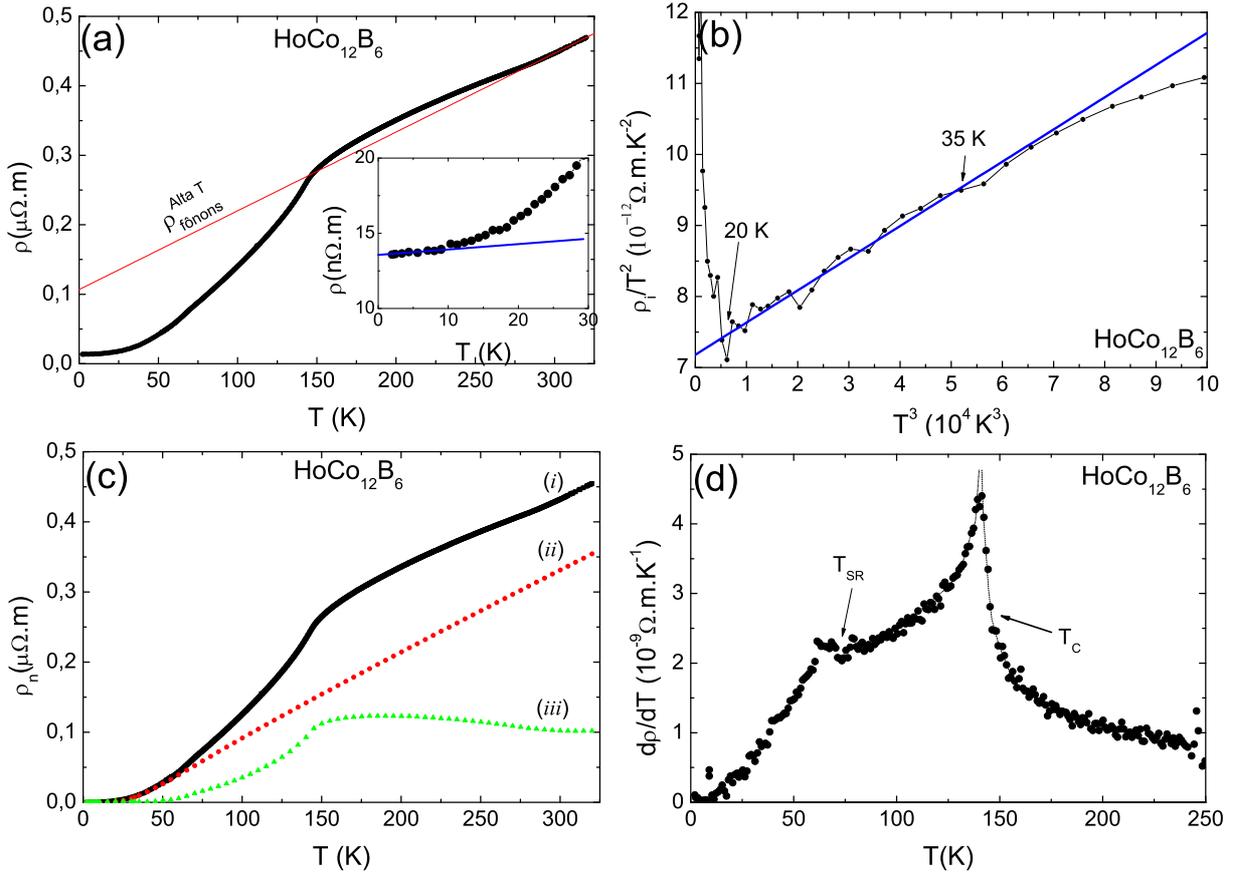


Figura 5.13: (a) Resistividade elétrica em função da temperatura para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ na ausência de campo magnético aplicado. A reta indicada é um ajuste aos pontos experimentais para $T \gtrsim 300$ K e é uma estimativa da contribuição resistiva devida ao espalhamento por fônons no regime de altas temperaturas. No inserto é mostrada uma ampliação da região de baixas temperaturas e a extrapolação de $\rho_i(T \rightarrow 0)$ para determinação de ρ_0 . (b) Determinação do regime de temperaturas em que $\rho \propto T^5$. (c) Resistividade elétrica ideal (i) e estimativas para as contribuições de desordem de spin (iii) e da interação elétron-fônon (ii). (d) Derivada da resistividade total em função da temperatura ($\frac{d\rho}{dT}$).

se, então, da expressão (5.3), $\theta_R \simeq 199$ K com $T_A = 20$ K e $T_B = 300$ K. A resistividade ideal e a resistividade residual foram obtidas pelo mesmo procedimento usado nos demais compostos vistos anteriormente. Obteve-se $\rho_0 = 1,4 \mu\Omega.\text{cm}$, conforme mostra o inserto da figura (5.13)(a). O valor do parâmetro ρ_θ para $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ é de $2,81 \times 10^{-8} \Omega.\text{m}$, e foi determinado a partir da expressão $\rho_\theta = A\theta_R/4$, onde A é o coeficiente angular obtido no ajuste do regime de altas temperaturas.

Após determinar as constantes θ_R e ρ_θ , usou-se a expressão de Bloch para estimar a contribuição da resistividade devida ao espalhamento por fônons (expressão (5.1)). As estimativas para ρ_f e para ρ_m podem ser vistas na figura (5.13)(c). A estimativa para o termo de desordem de spin foi obtida de forma usual, a partir pela expressão $\rho_m(T) = \rho_{\text{medido}}(T) - \rho_{\text{fonon}}(T) - \rho_0$.

A figura (5.13)(d) mostra a derivada $d\rho/dT$ em função da temperatura para o com-

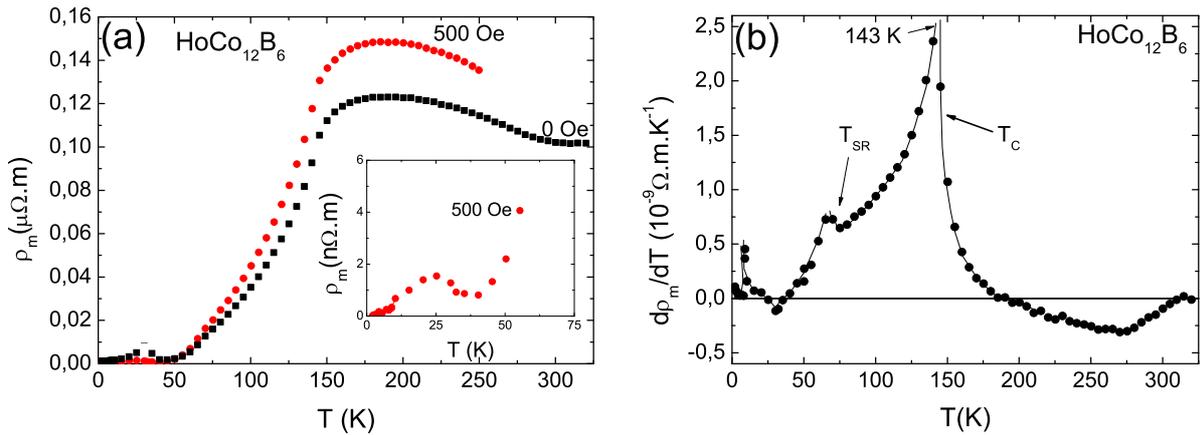


Figura 5.14: (a) Resistividade devido à desordem de spin para campo nulo e na presença de $H = 500$ Oe. No inserto é mostrado ρ_m em baixas temperaturas para $H = 0$ Oe e 500 Oe. (b) Derivada do termo de desordem de spin em função da temperatura ($\frac{d\rho_m}{dT}$).

posto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$. Desta figura, percebe-se um pico acentuado em torno 140 K e outro, menos intenso, em torno de 65 K. Os dois picos evidenciam a ocorrência de transições de fase magnéticas. O primeiro, em $T = 140$ K, ocorre logo abaixo do ordenamento ferrimagnético, enquanto que o segundo, em torno de 65 K, se localiza nas proximidades da temperatura de reorientação de spin, cujo valor reportado na literatura é de $T_{SR} = 76$ K[72].

Na figura (5.14)(a), mostra-se a resistividade da contribuição devida à desordem de spin sem campo aplicado e com um campo de $H = 500$ Oe. No painel (b) está a derivada $d\rho_m/dT$ para a curva em campo nulo. A curva $\rho_m \times T$ em campo nulo atinge um valor máximo em torno de 190 K, tornando-se constante somente em temperaturas superiores à 300 K. A curvatura negativa de ρ_m versus T no intervalo $200 \text{ K} \lesssim T \lesssim 300 \text{ K}$ pode estar relacionada à abertura de um pseudogap nas vizinhanças da energia de Fermi devido às correlações antiferromagnéticas. Nota-se, na curva com campo aplicado, um aumento no valor máximo de ρ_m . Esse comportamento sugere que o campo externo reforça as correlações antiferromagnética e o pseudogap associado. Em temperaturas próximas à 25 K, observa-se um pico arredondado em ρ_m que diminui de intensidade na presença de campo. Esse comportamento sugere que o ordenamento magnético é alterado nessa faixa de temperatura. O inserto na figura (5.14)(a) mostra ρ_m medido na presença de $H = 500$ Oe no regime de baixas temperaturas. A derivada $d\rho_m/dT$ é muito similar à $d\rho/dT$ em temperaturas acima de T_{Comp} , contudo, ocorre uma inversão de sinal em $T \approx 200$ K, possivelmente originada pelo efeito de super-zona, ou pseudogap (ver figura (5.14)(b)).

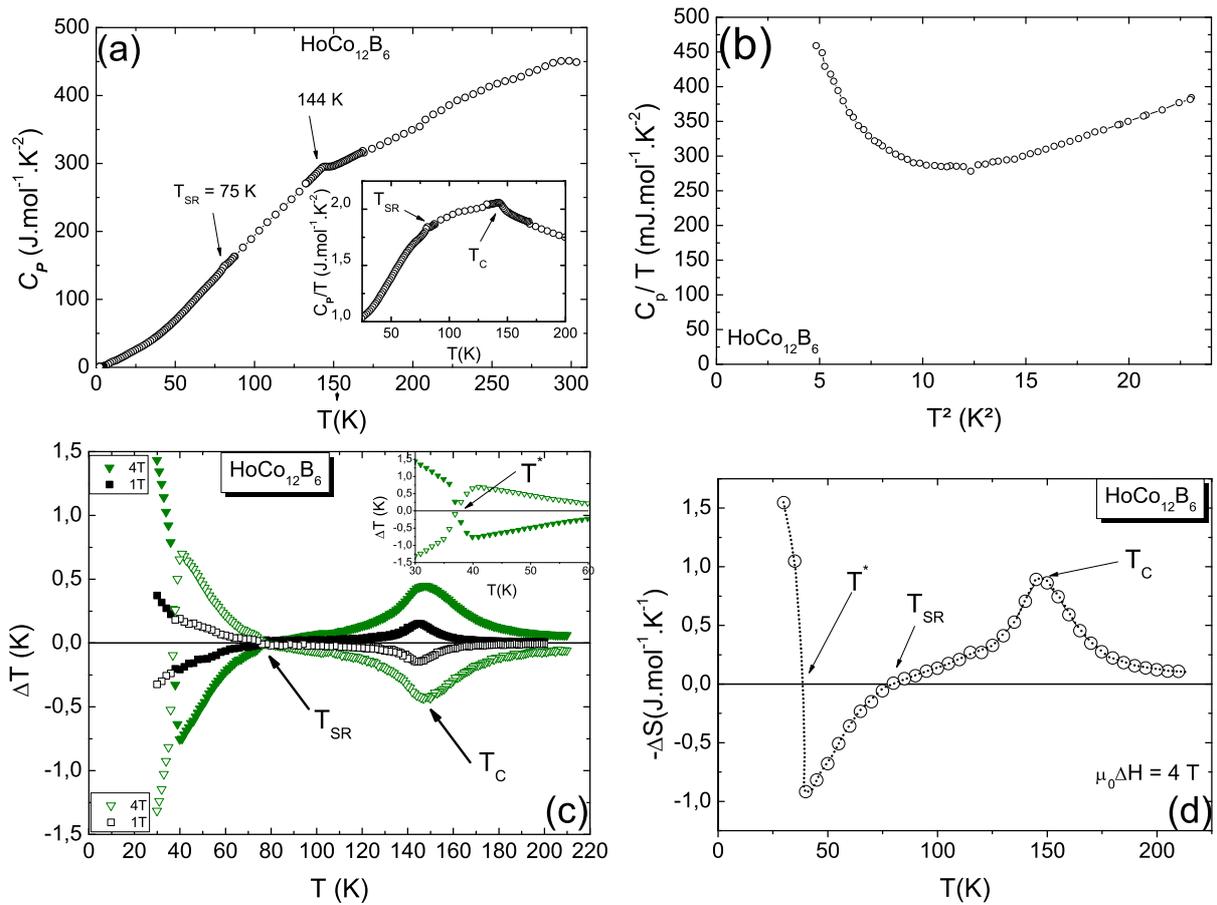


Figura 5.15: (a) Calor específico em função da temperatura para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$. (b) Comportamento de C_p/T em função de T^2 no composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$. Medida de C_p foi realizada pelo Dr. Diop. (c) Variação da temperatura devido ao efeito magneto-calórico no composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ para dois campos aplicados ($\mu_0 H = 1$ e 4 T). (d) Variação da entropia induzida pela aplicação de campo em função da temperatura.

5.2.3.2 Calor Específico

A figura (5.15)(a) mostra o comportamento do calor específico em uma faixa de temperatura entre 2 K e 300 K. Esta medida foi realizada pelo Dr. Diop no Instituto Néel. Nota-se um pico em 144 K, assinalando a temperatura de ordenamento magnético, T_C e uma fraca inflexão na temperatura de ordenamento de spin $T_{SR} \approx 81$ K. Esta temperatura é também assinalada no gráfico C_p/T versus T mostrado no inserto. Uma contribuição do tipo Schottky é dominante no regime de baixas temperaturas no composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ (figura (5.15)(b)). Por isso, não foi possível estimar com confiabilidade as contribuições eletrônica e de rede ao calor específico neste caso.

5.2.3.3 Efeito Magnetocalórico

As medidas de efeito magnetocalórico (EMC) são apresentadas na figura (5.15)(c) para 2 campos magnéticos. Usando o resultado das medidas de C_p e do EMC, constrói-

se a figura (5.15)(d), que apresenta a variação da entropia causada pela aplicação de campo magnético em função da temperatura. A entropia diminui em torno de T_C , como observado nos demais compostos estudados. Em T_{SR} a variação de entropia é nula e aumenta gradativamente à medida em que se diminui a temperatura até aproximadamente T_{Comp} . Em temperaturas inferiores a T_{Comp} a entropia magnética diminui drasticamente com a aplicação do campo indicando que há tendência à estabilização de uma ordem magnética em baixas temperaturas.

5.3 Sumário das Análises dos Resultados de Magnetização, Resistividade, Calor Específico e Efeito MagnetoCalórico

Com o objetivo de compor um quadro comparativo entre os compostos $R\text{Co}_{12}\text{B}_6$ encontrados nesta Tese, construiu-se a tabela (5.1). Nesta tabela, apresenta-se os principais parâmetros extraídos das análises efetuadas com os dados de magnetização em baixos campos, resistividade, calor específico e efeito magnetocalórico. Tais resultados são apresentados e discutidos nas seções 5.1 e 5.2. Das medidas de magnetização, obteve-se as temperaturas características de transição magnética ($T_C \gtrsim T_{pico}^M$), de reorientação de spin (T_{SR}) e de compensação (T_{Comp}). Também constam as temperatura nas quais observou-se um pico na magnetização em baixas temperaturas (T_{pico}) e um mínimo na magnetização (T^*).

Das medidas de resistividade são listadas as resistividades residuais (ρ_0), as temperaturas características do termo de Bloch-Grüneisen para o termo resistivo resultante do espalhamento elétron-fônon (θ_R) e as respectivas amplitudes (ρ_θ). A temperatura de transição ($T_C \gtrsim T_{pico}^\rho$) obtida do pico da derivada da resistividade também é listada.

O parâmetro θ_D é a temperatura de Debye obtida da medida de calor específico em baixas temperaturas. A razão entre a massa efetiva e a massa do elétron (m^*/m_e) foi estimada do termo eletrônico do calor específico, considerando a valência do cobalto como +1. A temperatura crítica T_C^{Cp} foi obtida do máximo da curva do calor específico em função da temperatura.

Tabela 5.1: Parâmetros obtidos das medidas de magnetização em baixos campos, resistividade elétrica e de calor específico nos compostos $R\text{Co}_{12}\text{B}_6$ ($R = \text{Y}, \text{Gd} \text{ e } \text{Ho}$).

$R\text{Co}_{12}\text{B}_6$				
Parâmetro \diagdown R	Y	Gd	Ho	Critério
$T_{\text{pico}}^M \approx T_C$ (K)	149,5(1)	162(1)	144,5(1)	dM/dT
T_{SR} (K)	–	–	81(2)	dM/dT
T_{Comp} (K)	–	49(1)	44(1)	dM/dT
$T_{\text{pico}} (T < T_{Comp})$ (K)	–	15,5(0,5)	9(0,5)	dM/dT
$T^* (T < T_C)$ (K)	47(0,5)	–	–	dM/dT
ρ_0 ($10^{-8} \Omega.m$)	46 (1)	2,2(0,1)	1,4(0,1)	ρ
θ_R (K)	125 (11)	193 (9)	199 (10)	ρ
ρ_θ ($10^{-8} \Omega.m$)	55 (1)	4,7(0,2)	2,8(0,2)	ρ
$T_{\text{pico}}^\rho \approx T_C$ (K)	148,5(1,3)	160,5(1)	143,5(1,5)	d ρ /dT
θ_D (K)	141(5)	193(5)	–	C_p
m^*/m_e	5,5(0,5)	5,4(0,5)	–	C_p
$T_C^{C_p} \approx T_C$ (K)	148(0,8)	160,7(0,6)	144(0,8)	C_p
$-\Delta S$ ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	1,5(0,2)	1,0(0,2)	1,0(0,2)	EMC + C_p

5.4 Magnetorresistência nos Boretos de Cobalto

Os resultados das medidas de magnetorresistência (MR) nas geometrias longitudinal (MRL) e transversal (MRT) para os compostos $R\text{Co}_{12}\text{B}_6$, onde $R = \text{Y}$ e Gd , são mostrados nessa seção. Essa parte do trabalho está dividida em três subseções: (i) apresentação dos resultados experimentais; (ii) análise do regime de baixos e (iii) altos campos magnéticos. No regime de baixos campos, investiga-se a anisotropia espontânea da resistividade, da qual se obtém informações sobre a polarização em spin da corrente elétrica. No regime de altos campos, estuda-se a anisotropia da magnetorresistência em função do campo magnético aplicado em uma larga faixa de temperaturas.

Importante salientar que não foram realizadas experiências de magnetorresistência com campo magnético aplicado paralelamente à corrente elétrica no composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$. Por esse motivo, o estudo da anisotropia da magnetorresistência (AMR) e anisotropia espontânea da resistividade (AER) neste composto não faz parte desse trabalho.

5.4.1 Composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$

Na figura (5.16), pode-se observar o comportamento da MRL e MRT em função do campo magnético aplicado do composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ em várias isotermas. Em todo o intervalo de temperatura estudado, as MRT e MRL apresentam qualitativamente a mesma dependência com o campo magnético aplicado. A orientação modifica basicamente a intensidade da magnetorresistência.

Em $T = 2 \text{ K}$, observa-se três regimes de dependência da MRT e MRL com o campo magnético: (i) forte e abrupta variação negativa que ocorre em campos magnéticos inferiores a $0,5 \text{ T}$; (ii) aproximadamente linear e positiva para campos magnéticos entre $0,5 \text{ T} < \mu_0 H < 3 \text{ T}$; (iii) aproximadamente linear e positiva com leve curvatura negativa para campos magnéticos superiores a 3 T . A contribuição linear e negativa de baixos campos é de origem magnética, na qual a presença de campo magnético externo favorece o alinhamento do momentos magnéticos na direção do campo, diminuindo assim a desordem magnética do sistema. Já a contribuição aproximadamente linear e positiva observada em campos intermediários e altos não tem interpretação simples. É importante ressaltar que em $T = 2 \text{ K}$ e $\mu_0 H = 9 \text{ T}$ a magnetorresistência na configuração $H \perp i$ alcança a forte magnitude de 28% , que é incomum em amostras de compostos intermetálicos magnéticos em forma volumétrica (bulk). Dadas a dependência quase linear de magnetorresistência com o campo magnético, a forte intensidade do efeito e a fraca anisotropia entre MRL e MRT, é improvável que a contribuição positiva à MR resulte do mecanismo relacionado à força de Lorentz. Uma origem possível seria a condução em paralelo por duas correntes polarizadas em spin com condutividades muito diferentes. A transferência, induzida pelo

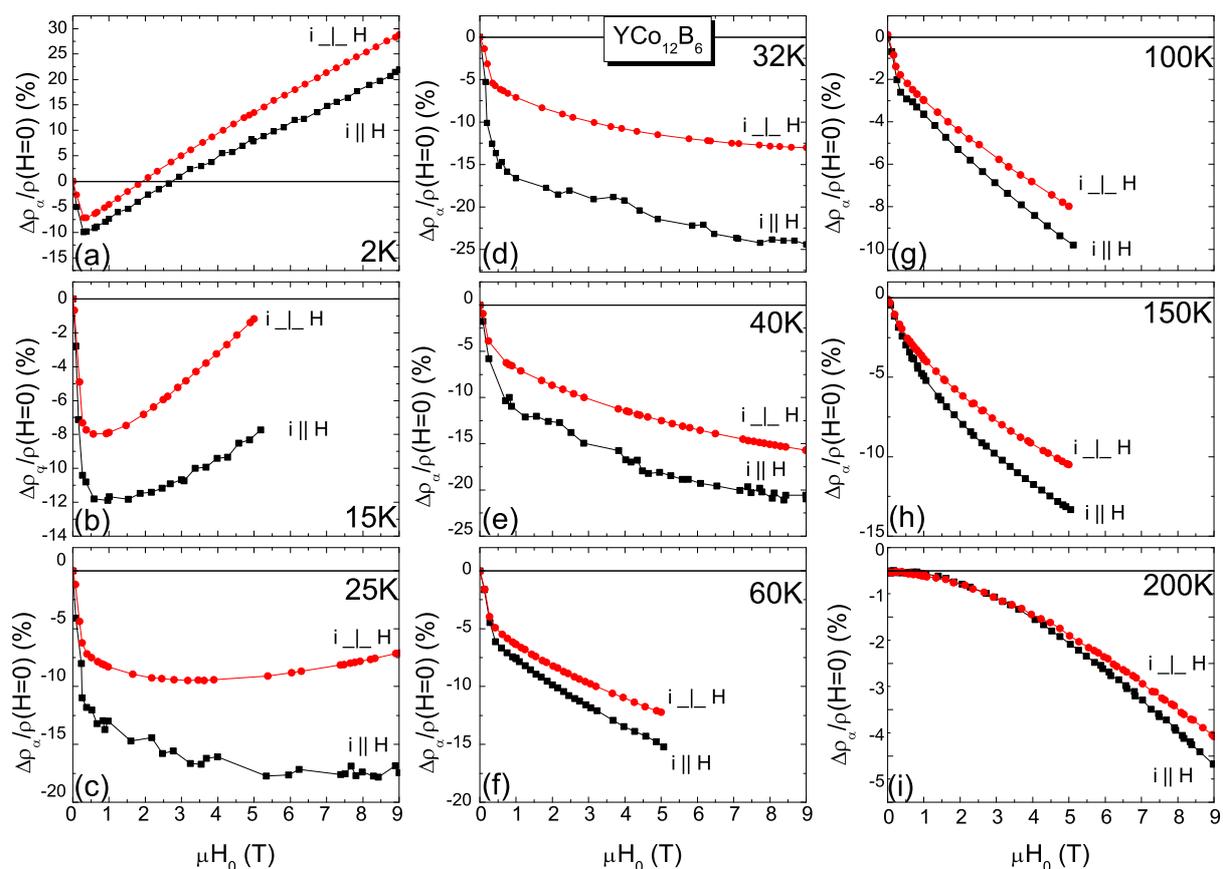


Figura 5.16: Magnetorresistência em função do campo magnético aplicado no composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, em várias temperaturas: (a) 2 K, (b) 15 K, (c) 25 K, (d) 32 K, (e) 40 K, (f) 60 K, (g) 100 K, (h) 150 K e (i) 200 K. Medidas para as geometrias transversal ($i \perp H$) e longitudinal ($i \parallel H$) são apresentadas para todas as temperaturas.

campo, de portadores da banda de forte condutividade para a banda com baixa condutividade levaria a um aumento na resistividade global aproximadamente proporcional à intensidade do campo, tal como observado na figura (5.16).

O mecanismo de transferência de portadores da banda minoritária (em spin) para a banda majoritária, originalmente proposto por Onose e colaboradores [43], produz magnetorresistência de forte magnitude somente se o nível de Fermi estiver nas proximidades de uma singularidade de Van Hove.

Num sistema em que duas bandas polarizadas em spin conduzem em paralelo e o mecanismo resistivo dominante envolve o espalhamento de elétrons de condução com simetria s para estados d , de grande massa efetiva, a condutividade pode ser aproximadamente escrita como

$$\sigma = \sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow), \quad (5.6)$$

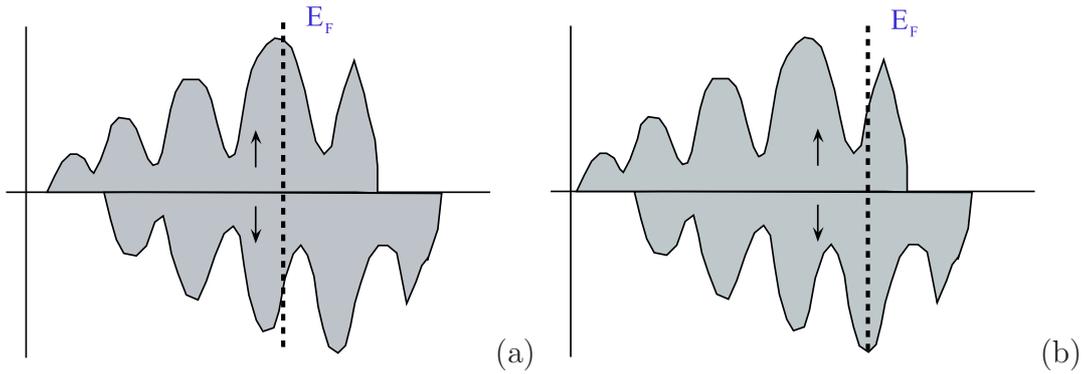


Figura 5.17: Densidade de estados esquemáticas em função de energia num sistema metálico ferromagnético. A aplicação de um campo magnético desloca a sub-banda (\downarrow) no sentido de energias crescentes e a sub-banda (\uparrow) no sentido de energia decrescente, aumentando a densidade de estados $N_{d\downarrow}$ em $E = E_F$ no caso (a) ou aumentando $N_{d\uparrow}$ no caso (b). No caso (a), $\xi = \rho_{\uparrow}/\rho_{\downarrow} < 1$ e no caso (b) $\xi > 1$.

ou seja,

$$\sigma \cong \sigma_0 \left(\frac{1}{N_{d\uparrow}} + \frac{1}{N_{d\downarrow}} \right), \quad (5.7)$$

onde $N_{d\varphi}$ é a densidade de estados de elétrons- d , no nível de Fermi, dependente de orientação de spin, $\varphi = \uparrow$ ou \downarrow . Portanto, uma variação significativa na condutividade produzida pela aplicação de um campo magnético exige que a pequena transferência de elétrons de spin (\downarrow) para a banda (\uparrow) promova forte aumento em $N_{d\downarrow}$ ou $N_{d\uparrow}$, ou em ambos simultaneamente. Dois cenários podem ser propostos, conforme se descreve a seguir.

Cenário A: Supõe-se que a banda minoritária tenha forte condutividade, ou seja $\xi = \rho_{\downarrow}/\rho_{\uparrow} < 1$. Se o nível de Fermi em campo nulo estiver numa posição lateral a uma singularidade de Van Hove na banda minoritária tal que $(dN_{d\downarrow}/dE) < 0$, como indica a figura (5.17)(a), a transferência de elétrons de spins (\downarrow) para a banda majoritária poderá produzir uma diminuição significativa na condutividade $\sigma(\downarrow)$ e, conseqüentemente, uma magnetorresistência positiva.

Cenário B: Se $\xi > 1$, ou seja, a banda majoritária tem forte condutividade, a transferência de elétrons induzida pelo efeito Zeeman poderá aumentar a resistência numa situação em que o nível de Fermi na banda (\uparrow) estiver junto à lateral crescente de uma singularidade de Van Hove, como esquematiza a figura (5.17)(b). Pode-se também imaginar situação em que as resistividades para ambas as bandas se alteram com a transferência de spin de tal modo que ocasione MR positiva e forte.

Uma explicação alternativa para a MR num sistema de bandas polarizadas em spin envolve a consideração do termo pseudo-resistivo que promove a mistura de spins, segundo a teoria de Campbell e Fert [28]. Estes autores propõem que a resistividade de um sistema

de duas correntes polarizadas em spin é descrita pela expressão fenomenológica

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}} \quad (5.8)$$

tal como discutido na seção 1.2.3.2 do capítulo 1.

Numa temperatura fixa, a aplicação de um campo magnético promove a transferência (não resistiva) de elétrons de banda minoritária para a majoritária pelo efeito Zeeman. Se as populações das duas bandas não variarem significativamente, que é o caso no limite dos campos aplicados neste estudo, o processo inverso também deve ocorrer, tornando o termo de mistura de spins, $\rho_{\uparrow\downarrow}$, relevante. Espera-se que, este termo seja proporcional ao campo aplicado, em primeira aproximação, ou seja $\rho_{\uparrow\downarrow} \cong aH$, onde a é uma constante.

Então, no limite de baixos campos, pode-se supor que $\rho_{\uparrow\downarrow} \ll \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$, o que permite que se aproxime a equação (5.8) como

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\uparrow\downarrow}, \quad (5.9)$$

onde $\rho_0 = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}$ é a resistividade na ausência de campo aplicado. Contanto que $\rho_{\uparrow\downarrow}$ permaneça muito menor que ρ_0 , pode-se escrever a magnetorresistência como

$$\Delta\rho(H) \cong \rho_{\uparrow\downarrow} = aH, \quad (5.10)$$

que é positiva e cresce linearmente com H .

Num caso mais geral, a equação (5.8) pode ser escrita como

$$\rho(H) = \frac{\xi\rho_{\uparrow} + aH(\xi + 1)}{(\xi + 1) + 4aH/\rho_{\uparrow}}, \quad (5.11)$$

onde $\xi = \rho_{\downarrow}/\rho_{\uparrow}$ e supõe-se que $\rho_{\uparrow\downarrow} = aH$. Esta expressão mostra que $\rho(H)$ terá uma curvatura negativa quando o campo aumenta e tenderá à saturação, dada por

$$\rho(H \rightarrow \infty) = \frac{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}{4} = \frac{\xi + 1}{4}\rho_{\uparrow}. \quad (5.12)$$

Portanto, no caso de bandas fortemente polarizadas ($\xi \gg 1$), a variação máxima da resistividade ($H \rightarrow \infty$) será dada por

$$\Delta\rho_{max} = \frac{(\xi - 1)^2}{4(\xi + 1)}\rho_{\uparrow}, \quad (5.13)$$

que será significativa se $\xi \gg 1$. Em termos relativos, a MR máxima, será, portanto,

$$\frac{\Delta\rho_{max}}{\rho_0} = \frac{(\xi - 1)^2}{4\xi}, \quad (5.14)$$

A variação da resistividade por transferência, ou mistura, de portadores entre correntes polarizadas em spin seria, num caso simples, aproximadamente isotrópica frente à geometria campo-corrente. Esta é a situação dos resultados experimentais da figura 5.16(a). Em contraste, nas situações em que o mecanismo da força de Lorentz é dominante, espera-se naturalmente observar uma forte anisotropia entre a MRT e a MRL.

Em $T = 15$ K (figura (5.16))(b) a contribuição negativa em baixos campos permanece, com pequeno aumento na intensidade. Esta contribuição negativa, devida à supressão da desordem de spin, também tem magnitude muito expressiva. Isto indica que o arranjo de spins no estado fundamental magnético do $YCo_{12}B_6$ é fortemente não colinear, provavelmente com acentuada desordem e significativos efeitos de *canting*. A contribuição positiva à MR ainda é significativa nesta temperatura. A anisotropia MRT/MRL é forte mas é evidente que se origina do termo magnético. Trata-se de uma anisotropia espontânea segundo a qual a resistividade é maior quando a corrente é paralela à magnetização. Tal anisotropia tem origem na interação spin-órbita.

Nas isotermas subsequentes, em temperaturas mais elevadas (figuras (5.16)(c)-(i)), a contribuição positiva à magnetorresistência vai se tornando progressivamente menos importante, a anisotropia entre as MRT e MRL se mantém com a mesma polaridade (MRL > MRT, em módulo) e o termo de supressão de desordem de spin aumenta em magnitude. Estas características se mantêm até $T \approx 40$ K. Em temperaturas maiores a anisotropia tende a diminuir e, na fase paramagnética ($T = 200$ K), a curvatura da magnetorresistência em função do campo é invertida, sua magnitude se torna bem menor assim como a anisotropia.

A figura (5.18)(a) mostra a MRT em quatro isotermas em altas temperaturas: 150 K, 200 K, 250 K e 300 K. Nota-se, que para temperaturas logo acima de T_C a MRT é sempre negativa, porém tem curvatura tipo parabólica em função do campo, tal como se espera para o efeito de supressão de desordem de spin num sistema paramagnético. Em $T = 150$ K, a dependência de MR com o campo aplicado é típica de mecanismo de supressão de desordem de spin em um sistema magneticamente ordenado [24]. Em $T = 300$ K a magnetorresistência é praticamente nula.

As amplitudes das MRT e MRL medidas em $\mu_0H = 5$ T estão representadas em função da temperatura na figura (5.18)(b). Estas amplitudes passam por máximos (negativos) em torno de 30-40 K e em $T_C = 150$ K. O máximo de baixa temperatura sugere alterações na estrutura magnética do composto. De fato, como visto anteriormente, a magnetização em baixos campos aplicados aumenta fortemente na região de baixas temperaturas (ver figura

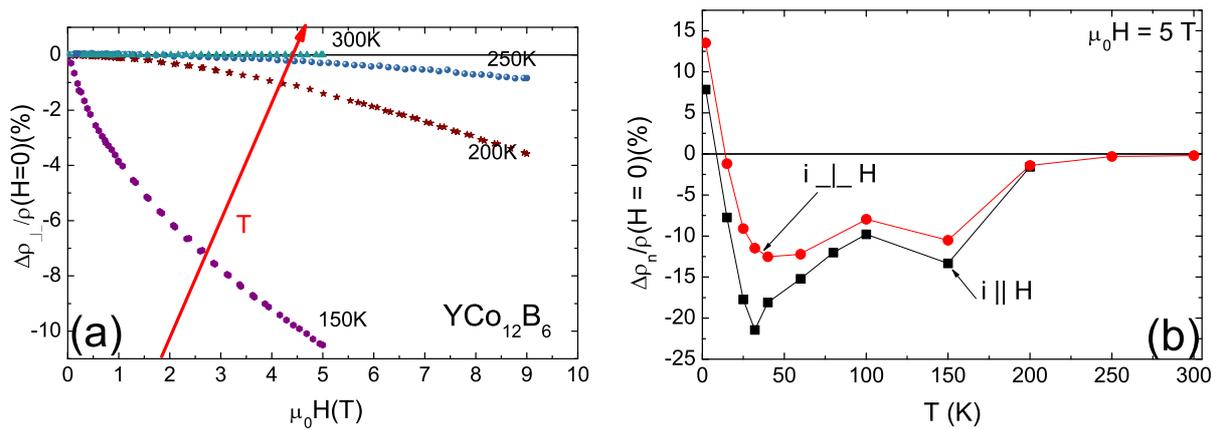


Figura 5.18: (a) Magnetorresistência em função do campo magnético aplicado no composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ em altas temperaturas. (b) Medidas da amplitude da magnetorresistência longitudinal (MRL; $i \parallel H$) e transversal (MRT; $i \perp H$) em função da temperatura em campo magnético igual à 5 T.

(5.1)), indicando que instabilidades na configuração de spins ocorrem no sistema nesta região de temperaturas. O máximo da MR em T_C é esperado pois é na temperatura de ordenamento magnético que, em geral, o efeito de supressão da desordem magnética pelo campo alcança maior intensidade [24]. A anisotropia ($\text{MRL} > \text{MRT}$) mostra que o estado menos resistivo corresponde aquele em que a corrente flui paralelamente à magnetização.

5.4.2 Composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$

Nas figuras (5.19)(a)-(i), pode-se acompanhar o comportamento da magnetorresistência transversal (MRT) e longitudinal (MRL) no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ ao longo de uma larga faixa de temperaturas ($2 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$) dentro da fase magneticamente ordenada. Para temperaturas abaixo 40 K (ou $T < T_{\text{Comp}}$) o sistema apresenta MRT e MRL predominantemente positivas. Uma pequena contribuição negativa é observada nas temperaturas de 15 K e de 25 K para campos inferiores à 1 T. Na MRT em $T = 60 \text{ K}$, a contribuição negativa devido a desordem de spin anula quase que exatamente a contribuição positiva, no intervalo de campos magnéticos entre 2 T e 4 T. A MRL inverte de sinal nesta temperatura, tornando-se totalmente negativa. Em temperaturas intermediárias, entre 80 K e 120 K ($T_{\text{Comp}} < T < T_C$), as MRT e MRL são predominantemente negativas. Apenas a MRT apresenta uma pequena contribuição positiva na região de baixos campos ($\mu_0 H < 0,25 \text{ T}$) até a temperatura de 100 K. Este contribuição é compatível com uma anisotropia espontânea da resistividade de campo nulo.

Em $T = 2 \text{ K}$, a MRT é linear e positiva em praticamente toda a faixa de campos estudada. Nesta temperatura ambas MRT e MRL são gigantes em campos elevados. Nas medidas em $T = 15 \text{ K}$ e $T = 25 \text{ K}$, a MRT tem uma leve curvatura positiva, tendendo a

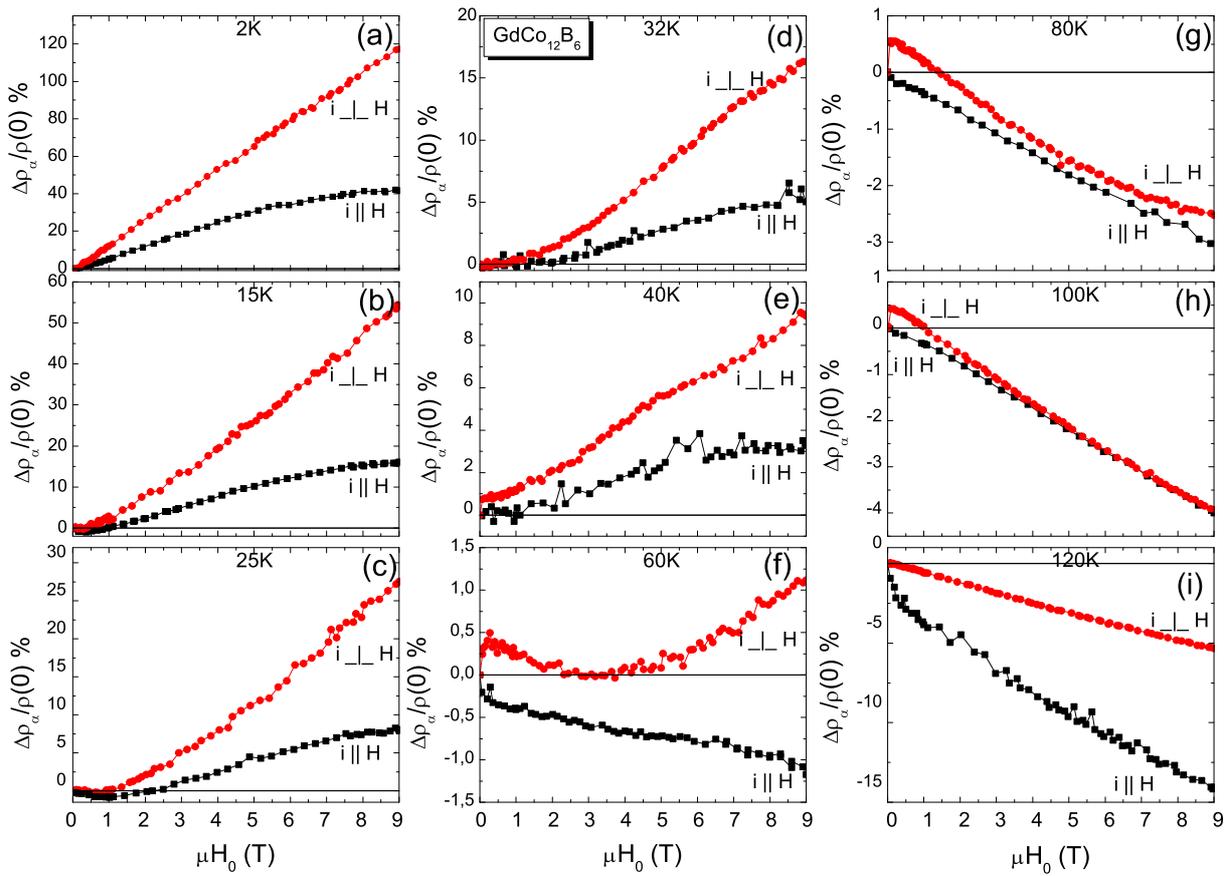


Figura 5.19: Magnetorresistência em função do campo magnético aplicado no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$, em várias temperaturas: (a) 2 K, (b) 15 K, (c) 25 K, (d) 32 K, (e) 40 K, (f) 60 K, (g) 100 K, (h) 150 K e (i) 200 K. Medidas para as geometrias transversal ($i \perp H$) e longitudinal ($i \parallel H$) são apresentadas para todas as temperaturas.

um comportamento quase linear com H no limite de altos campos.

Nas temperaturas $T = 32 \text{ K}$ e $T = 40 \text{ K}$, tanto a MRT quanto a MRL apresentam uma inversão de curvatura no limite de altos campos. A MRL, em particular, tende a saturar em campos elevados em todo o intervalo $2 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$.

A anisotropia da MR é grande ($\text{MRT} > \text{MRL}$) no intervalo de temperaturas entre $T = 2 \text{ K}$ e $T = 60 \text{ K}$. A diferença de magnitude entre a MRT e a MRL aumenta com a magnitude do campo em razão da tendência de MRL saturar em altos campos.

O comportamento da magnetorresistência do $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ no intervalo de temperaturas entre 2 K e 40 K apresenta características que permitem descrevê-lo com o modelo de duas correntes com mistura de spins. Em particular a MRL em $T = 2 \text{ K}$ é linear em baixos campos aplicados e tende a saturar em altos campos, tal como prevê a equação (5.11). Usando o valor da resistividade residual em campo nulo, $\rho(0) = 2,2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, estima-se à partir do limite dado pela equação (5.12) e dos dados experimentais da figura (5.19)(a), que $\rho_{\perp} \simeq 2,6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ e $\xi = 3,3$ no cenário A ou $\rho_{\perp} \simeq 8,6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ e $\xi = 0,3$ no cenário B.

Tais valores mostram que a polarização em spin das correntes no $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ é forte.

A interpretação acima delineada, no entanto, não é consistente com as medidas da MRT na mesma temperatura (ver figura (5.19)(a)). O comportamento linearmente dependente do campo na MRT se estende até o mais alto valor aplicado sem apresentar sinal de saturação. Ademais, observa-se uma forte anisotropia entre as medidas MRT e MRL, a qual não é explicável pelo modelo em sua versão mais simples. Para compatibilizar a descrição da MRT com a MRL, além de mistura de spins também deve ocorrer transferência de elétrons da banda minoritária para a majoritária, com significativo aumento em ρ_{\downarrow} , tal como discutido na seção anterior. É também possível que a contribuição da força de Lorentz, com os elétrons de condução descrevendo órbitas abertas [27], seja relevante para interpretar a magnitude de MRT. O valor surpreendentemente pequeno de resistividade residual no $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ torna concebível que a força de Lorentz tenha relevância neste caso.

O comportamento da magnetorresistência no $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ na região de temperaturas abaixo de temperatura de compensação é afetado pela ordem magnética peculiar que se estabelece neste regime. Observa-se que, além do fenômeno de compensação de sub-redes magnéticas, a magnetização de baixos campos mostra um pico em torno de $T \approx 15 \text{ K}$ que parece refletir um ordenamento do tipo antiferromagnético, ou a estabilização de um estado com fortes efeitos de *canting*. Assim, as propriedades de magnetotransporte neste sistema se comportam de modo complexo em função da temperatura e do campo magnético e não podem ser reduzidas à descrição por um modelo simples que considere apenas a condução por duas correntes polarizadas em spin.

Para temperaturas entre 60 K e 120 K, tanto a MRT quanto a MRL são dominadas pelo termo de supressão da desordem de spin. Contudo, nota-se um aumento significativo da amplitude da MRL em $T = 120 \text{ K}$ (figura (5.19)(i)). A anisotropia entre a MRT e a MRL se torna muito pequena em $T = 80 \text{ K}$ e $T = 100 \text{ K}$, mas volta a aumentar em $T = 120 \text{ K}$. Em todo o intervalo em que a MR é negativa (região dominada pelo efeito de supressão de desordem de spin), a MRL é maior (em módulo) que a MRT.

Os resultados experimentais para as medidas de magnetorresistência transversal e longitudinal para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ em $T > T_C$ são apresentados nas figuras (5.20)(a)-(c). Os resultados são típicos de um sistema paramagnético, em que a magnetorresistência apresenta curvatura do tipo parabólica e tem valores negativos. Curiosamente, porém a anisotropia, que é praticamente nula em $T = 200 \text{ K}$, torna a aumentar em temperaturas mais elevadas. É possível que, no regime de altas temperaturas, efeitos relacionados à fase espúria Co_2B se tornem apreciáveis, mascarando o comportamento intrínseco do $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$.

Na figura (5.21) é mostrada a amplitude das MRT e MRL medida em $\mu_0 = 9 \text{ T}$ em função da temperatura.

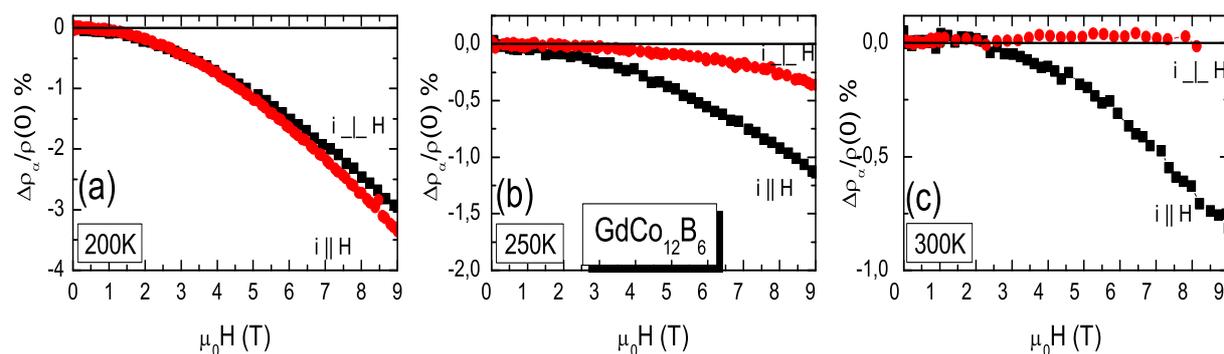


Figura 5.20: Magnetorresistência em função do campo magnético aplicado no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$, nas temperaturas: (a) 200 K, (b) 250 K e (c) 300 K. Medidas para as geometrias transversal ($i \perp H$) e longitudinal ($i \parallel H$) são apresentadas para todas as temperaturas.

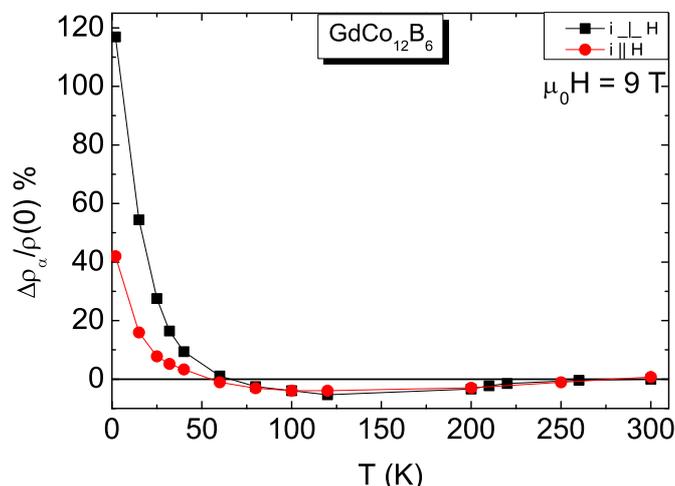


Figura 5.21: Medidas da amplitude da magnetorresistência para as geometrias transversal ($i \perp H$) e longitudinal ($i \parallel H$) em função da temperatura em $\mu_0 = 9$ T.

5.4.3 Composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$

As medidas de magnetorresistência na geometria transversal (MRT) para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ são mostradas nas figuras (5.22)(a)-(d).

Nas temperaturas mais baixas, a MR é gigante em $\mu_0 H = 9$ T, tal como anteriormente observado no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. No caso do $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ se observa uma leve curvatura positiva da MR, que não é vista nos demais compostos da série. Contudo, em razão da grande magnitude da MR, os resultados da figura (5.22)(a) confirmam que a condução polarizada em spin e o espalhamento por excitações magnéticas não-triviais são os responsáveis pela magnetorresistência fortemente positiva observada em todos os compostos estudados, no domínio de baixas temperaturas.

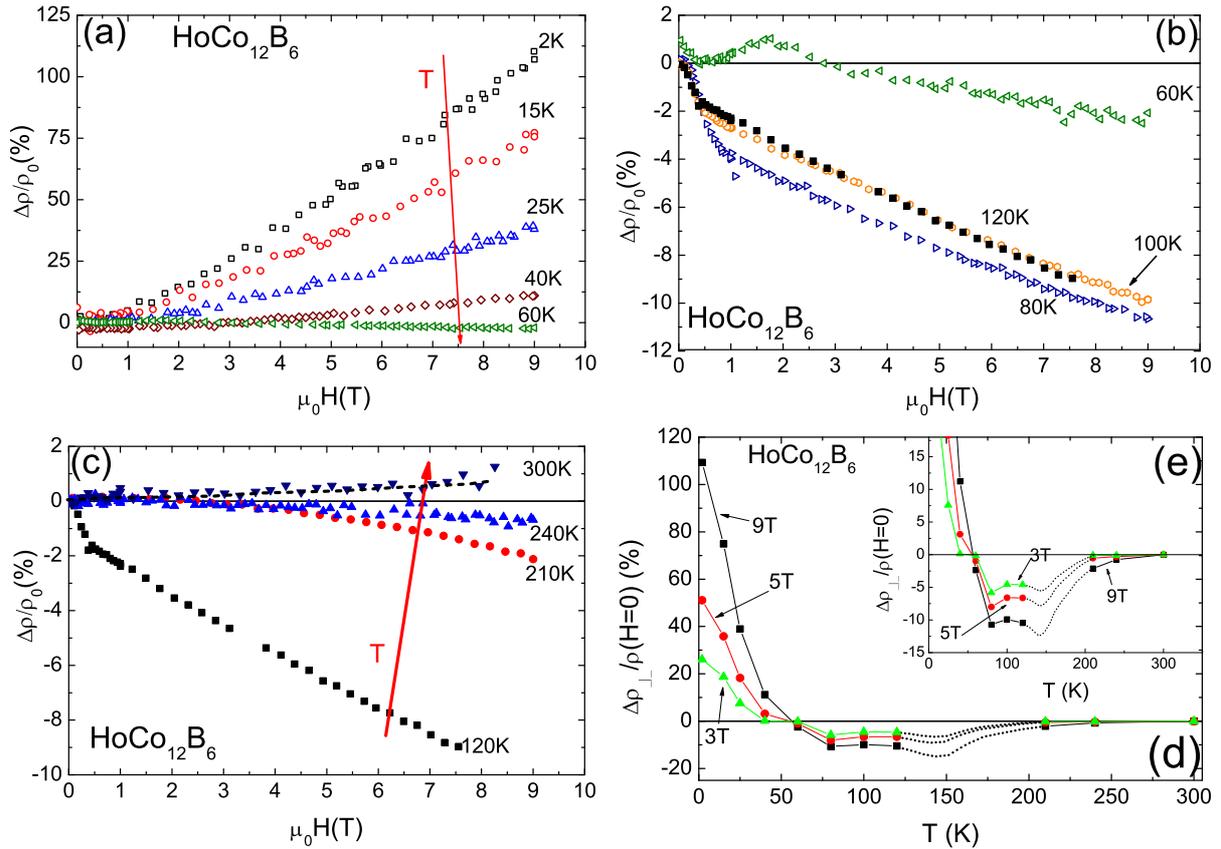


Figura 5.22: Medidas representativas da magnetorresistência transversal em função do campo magnético aplicado para várias isotermas no sistema $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ ((a) 2 K - 60 K, (b) 60 K - 120 K e (c) 120 K - 300 K). (d) Magnetorresistência em função da temperatura para três campos magnéticos aplicados ($\mu_0 H = 3, 5$ e 9 T).

Em $T = 60$ K fica evidente a presença de dois termos contribuindo para a magnetorresistência: o termo positivo e aproximadamente quadrático e o termo de supressão da desordem de spin, cujo efeito se torna evidente em campos superiores a $1,5$ T (figura (5.22)(b)).

Em temperaturas entre 80 K e 120 K a MRT é completamente dominada pelo efeito de supressão da desordem de spin (figura (5.22)(b)). Nessa faixa de temperaturas as amplitudes da MRT são semelhantes, embora em $T = 80$ K ocorra um máximo. Esse comportamento está relacionado à mudança do eixo fácil da magnetização que ocorre em 75 K, já discutido anteriormente (seções 5.2.3 e 5.1.3).

A figura (5.22)(c) mostra a MRT na fase paramagnética. Nota-se que em $T = 300$ K, o termo magnético é inobservável e a magnetorresistência é positiva, com magnitude compatível com o efeito da força de Lorentz.

Na figura 5.22(d) é mostrada a variação da ampliação da MRT em função da temperatura. As medidas correspondem aos campos fixos $\mu_0 H = 3$ T, 5 T e 9 T. No inserto, observa-se um máximo característico na temperatura de reorientação de spin ($T_{SR} \approx 75$ K)

e se infere a existência de outro máximo nas vizinhanças de $T_C \simeq 150$ K.

5.4.4 Regime de Baixos Campos - Anisotropia Espontânea da Resistividade (AER)

A anisotropia espontânea da resistividade (AER) se refere ao estado em que $B = 0$. Portanto, sua determinação implica na extrapolação do comportamento na presença de B para a situação de indução magnética nula. Neste processo, deve-se levar em conta os efeitos do campo desmagnetizante, como mostram as figuras (5.23)(a) e (b) para as medidas nos compostos $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ e $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ em $T = 2$ K, respectivamente.

A AER é representada como $(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})/\rho^*$, onde ρ_{\parallel} e ρ_{\perp} são as MRL e MRT, respectivamente, extrapoladas para $B = 0$. A resistividade média, em $B = 0$, é dada por $\rho^* = \frac{2}{3}\rho_{\parallel} + \frac{1}{3}\rho_{\perp}$, conforme discutido na seção (1.3.2.2.1). Segundo a teoria de Campbell e Fert, também sumarizada na seção (1.2.3.2.1), a AER permite a determinação da razão α entre as resistividades residuais dependentes de spin, em temperaturas próximas à $T = 0$ K, ou seja,

$$\frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\rho^*} = \gamma(\alpha - 1), \quad (5.15)$$

onde $\gamma \approx 0,01$ foi estimado teoricamente por Campbell e col. [44] e $\alpha = \frac{\rho_{0\downarrow}}{\rho_{0\uparrow}}$, tal como definido na seção 1.2.3.

Aplicando-se a expressão acima para as amostras estudadas, obtém-se os dados da tabela (5.2).

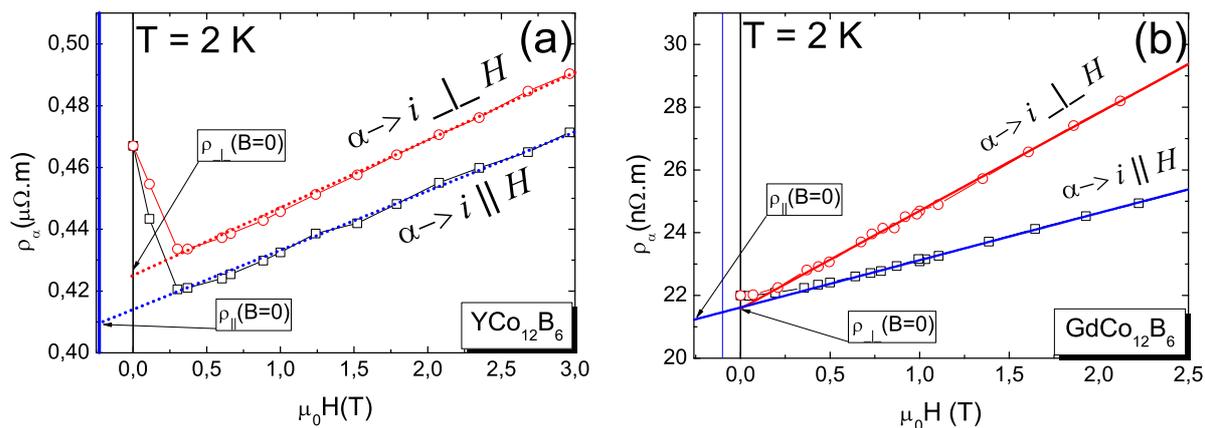


Figura 5.23: Anisotropia espontânea da resistividade, obtida através da extrapolação usada para determinar o valor da resistividade elétrica na ausência de B a partir das medidas de MRT e MRL, em função de H em $T = 2$ K, nas amostras (a) $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ e (b) $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. A correção para o efeito desmagnetizante é feito no caso $i \parallel H$ (MRL).

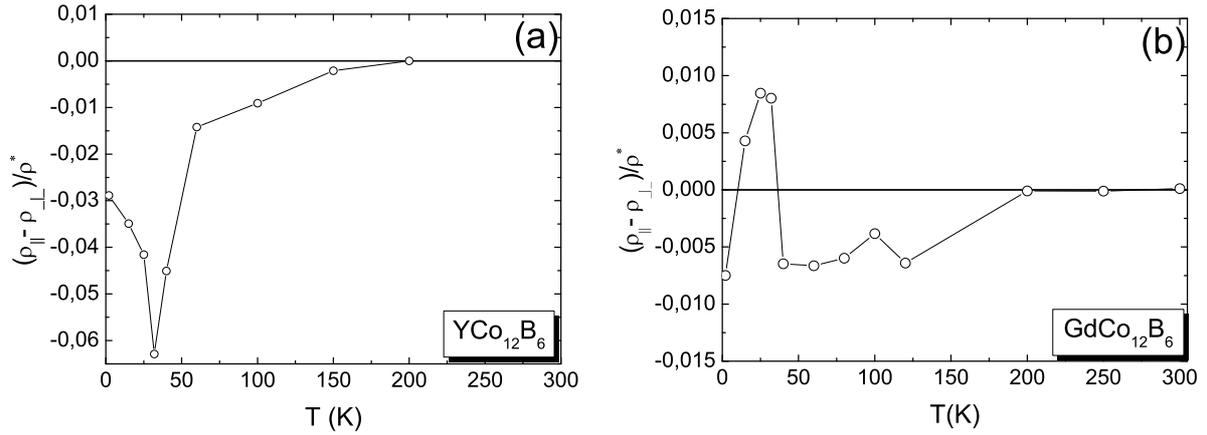


Figura 5.24: Anisotropia espontânea da resistividade (AER) em função da temperatura para as amostras $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ (a) e $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ (b).

Tabela 5.2: Tabela com os valores de ρ_0 , α , $\rho_{0\uparrow}$ e $\rho_{0\downarrow}$ determinadas a partir das medidas da resistividade elétrica e da análise apresentada nas figuras (5.23) para as amostras de $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($R = \text{Y}$ e Gd).

$\text{RCo}_{12}\text{B}_6$				
R	$\rho_0(10^{-9} \Omega.m)$	$\alpha = \frac{\rho_{0\downarrow}}{\rho_{0\uparrow}}$	$\rho_{0\uparrow}(10^{-9} \Omega.m)$	$\rho_{0\downarrow}(10^{-9} \Omega.m)$
Y	460	1,9	702	1334
Gd	22	0,25	110	27,5

O valor obtido para α no sistema $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ é compatível com o valor de ξ estimado a partir da análise com base no cenário B ($\xi < 1$) para descrever a magnetorresistência em função do campo para este mesmo sistema em $T = 2$ K. Nota-se que $\xi \simeq \alpha$ no limite $T \rightarrow 0$ e o valor obtido $\xi \cong 0,3$ em $T = 2$ K está em razoável acordo com a estimativa $\alpha \simeq 0,25$ calculada a partir da equação (5.15).

O comportamento da AER em função da temperatura pode ser visto nas figuras (5.24)(a) e (b) para os compostos $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ e $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$, respectivamente. A análise da AER não é de fácil interpretação no regime de temperaturas intermediárias porque, neste caso, ela depende também da resistividade ideal e do termo de mistura de spin.

Em temperaturas superiores a T_C , a AER se torna nula, como esperado. No sistema $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ a AER mostra duas reversões de sinal na região de temperaturas inferiores a T_{Comp} . Este resultado mostra que, de fato, o estado magnético deste sistema em temperaturas muito baixas mostra peculiaridades não-triviais que afetam fortemente suas propriedades de magneto-transporte.

5.4.5 Regime de Altos Campos - Anisotropia da Magnetorresistência (AMR)

5.4.5.1 $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$

As figuras (5.25)(a),(b) e (c) apresentam a diferença entre as magnetorresistência longitudinal (MRL) e transversal (MRT) em função do campo aplicado no composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ em toda a faixa de temperaturas estudada. Segundo o critério utilizado,

$$\Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho(0) = [\rho_{\parallel}(\text{H}) - \rho_{\perp}(\text{H})]/\rho(0) \equiv [\text{MRL} - \text{MRT}]/\rho(0), \quad (5.16)$$

como visto na seção 1.3.2.2 no capítulo 1.

A AMR medida no $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ é sempre negativa. No intervalo $2 \text{ K} < T < 32 \text{ K}$, sua magnitude cresce monotonicamente independentemente do valor do campo aplicado. Neste mesmo intervalo, para $T = \text{fixo}$, a anisotropia da magnetorresistência cresce rapidamente

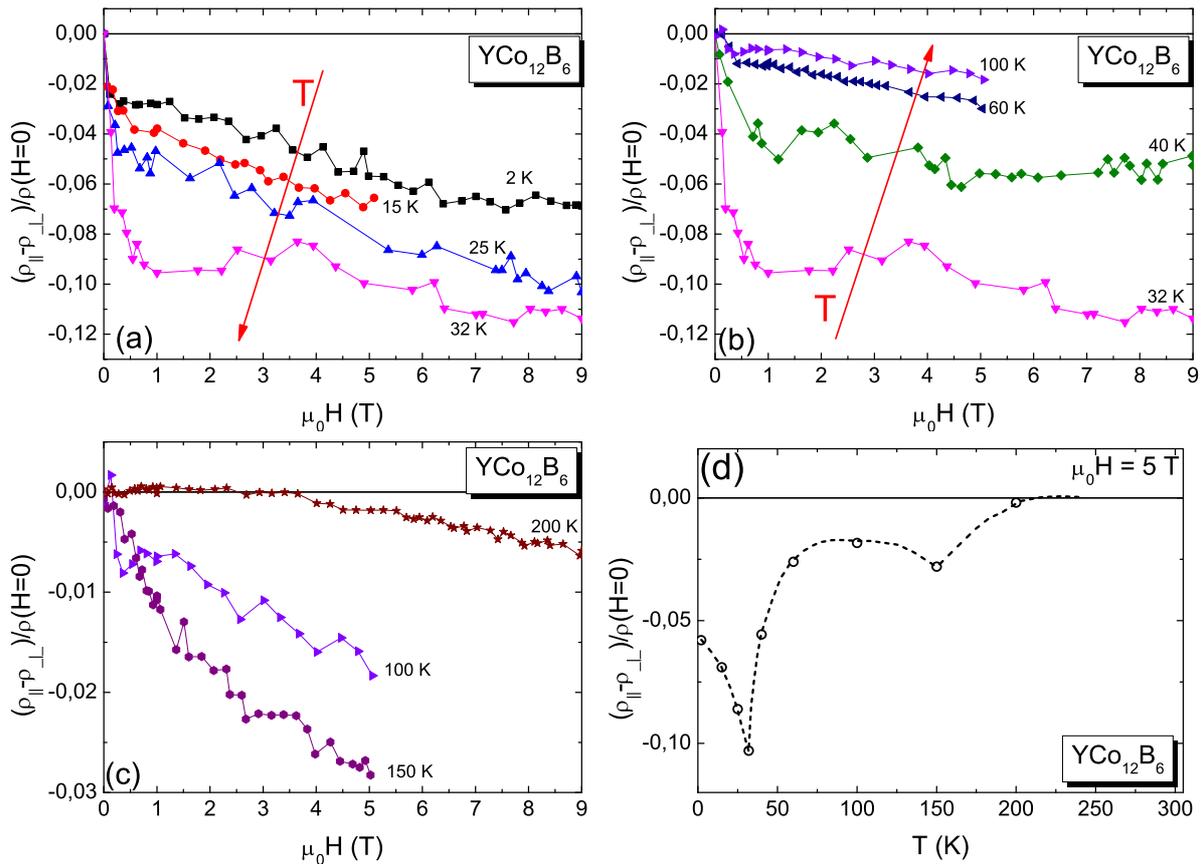


Figura 5.25: Anisotropia da magnetorresistência (AMR) em função do campo magnético aplicado no composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ para regime de (a) baixas temperatura (2 K - 32 K), (b) temperaturas intermediárias (32 K - 100 K) e (c) altas temperaturas (100 K - 200 K). (d) AMR em função da temperatura para o campo magnético aplicado de 5 T.

até campos de aproximadamente $\mu_0 H \approx 0,5$ T e aumenta linearmente com $\mu_0 H$ em campos mais intensos. A presença de AMR é uma assinatura de forte acoplamento spin-órbita [28]. Além disso, o sinal negativo evidencia o fato de que o espalhamento devido ao acoplamento spin-órbita é mais eficaz na orientação MRT (corrente perpendicular à magnetização).

Entre $T = 40$ K e $T = 100$ K, a magnitude da AMR decresce continuamente, passa por um máximo local em $T = 150$ K e torna a diminuir em $T = 200$ K. Entre 150 K e 200 K ocorre uma inversão da curvatura da AMR em função do campo, como mostrado na figura (5.25)(c). A figura (5.25)(d) apresenta a variação da amplitude da AMR em função da temperatura com o campo aplicado de $\mu_0 H = 5$ T. Acima de T_C , a AMR tende rapidamente a zero. Tal comportamento é esperado, visto que, bem acima da temperatura de ordenamento magnético a entropia magnética é máxima, tornando as contribuições magnética e spin-órbita para a resistividade pequenas e isotrópicas [24]. Observa-se também dois máximos na figura (5.25)(d): um em torno de T_C e outro em $T = 32$ K. O mais intenso está, aparentemente, associado ao ordenamento magnético de origem desconhecida também revelado, no regime de baixas temperaturas, nas medidas de magnetização em baixo campo.

5.4.5.2 $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$

As figuras (5.26)(a)-(c) mostram o comportamento da AMR para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ em função do campo magnético aplicado em temperaturas fixas, escolhidas numa larga faixa, que se estende desde 2 K até 300 K. Em praticamente todas as temperaturas estudadas a AMR é negativa, com exceção apenas para $T = 200$ K onde esta anisotropia é positiva mas muito fraca. Em $T = 2$ K, AMR é intensa, cresce de modo aproximadamente parabólico com H e não apresenta tendência de saturação (figura (5.26)(a)). Na medida em que se aumenta a temperatura, a AMR diminui drasticamente de intensidade.

No regime intermediário (60 K $< T < 100$ K), fica evidente um rápido crescimento da AMR em baixos campos aplicado (figura (5.26)(b)), tal como anteriormente observado no composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ na região de baixas temperaturas. Contudo, no regime de altos campos a AMR tende a zero a medida em que se aumenta a temperatura. Em especial, isto ocorre para $T = 100$ K e para campos superiores à $\mu_0 H > 5$ T. Como mostra a figura (5.26)(c) em $T = 120$ K a AMR tende a crescer novamente, enquanto que no regime paramagnético torna-se praticamente nulo.

A amplitude da AMR em função da temperatura com um campo magnético aplicado de 9 T é mostrado na figura (5.26)(d). Observa-se, nas proximidades de T_C , uma tendência ao aumento da amplitude de AMR. A amplitude da AMR diminui drasticamente, tendendo a zero, para temperaturas acima de T_C .

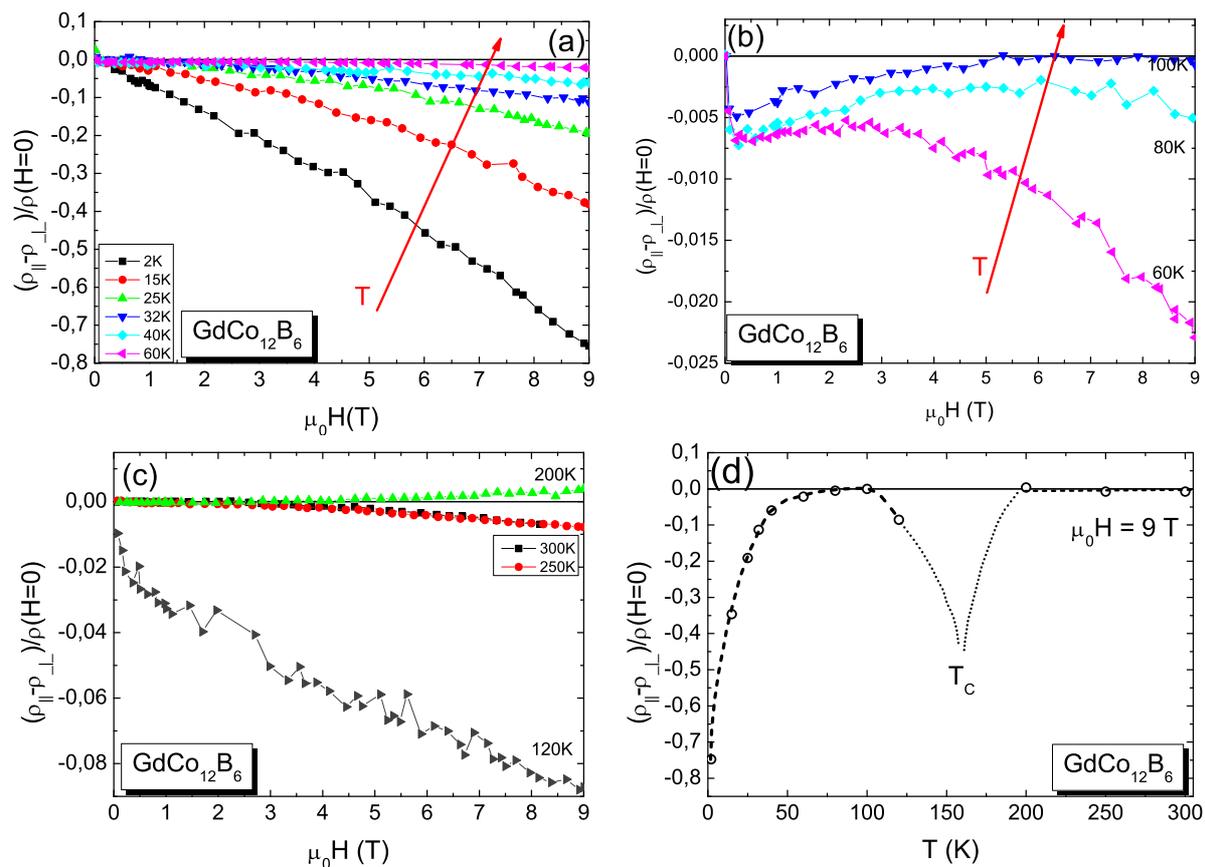


Figura 5.26: Anisotropia da magnetorresistência (AMR) em função do campo magnético aplicado no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ para regime de (a) baixas temperatura (2 K - 60 K), (b) temperaturas intermediárias (60 K - 100 K) e (c) altas temperaturas (120 K - 300 K). (d) AMR em função da temperatura para um campo magnético aplicado de 9 T.

5.5 Efeito Hall nos Boretos de Cobalto

5.5.1 Composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$

5.5.1.1 Resistividade de Hall

As medidas de resistividade de Hall, ρ_{xy} , em função do campo magnético para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ estão apresentadas nas figuras (5.27)(a)-(f) para toda a faixa de temperaturas estudada. As linhas pontilhadas são um guia para os olhos.

Na figura (5.27)(a) e (b), percebe-se em ρ_{xy} , no intervalo de temperaturas entre 2 K e 25 K, uma pequena contribuição positiva em baixos campos. Na medida em que se aumenta a intensidade do campo magnético aplicado, ρ_{xy} inverte de sinal e se torna negativa. O valor de campo na qual ocorre a inversão de sinal aumenta com o aumento da temperatura até $T = 35$ K (ver figuras (5.27)(a), (b) e (c)). Para temperatura igual ou superior a 45 K, a resistividade de Hall é sempre positiva. Outro ponto importante a ressaltar é a saturação de ρ_{xy} em função do campo em temperaturas entre $T = 45$ K e $T = 150$ K. Trata-se do comportamento característico de um ferromagneto segundo o qual $\rho_{xy}(T, H)$ apresenta um rápido crescimento no regime de baixos campos e em seguida tende a saturar, como mostrado nas figuras (5.27)(c) e (d).

O comportamento mostrado nas figuras (5.27)(a)-(d) evidencia que as contribuições ordinária e anômala ao efeito Hall do $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ apresentam mesma ordem de grandeza em temperaturas inferiores a T_C . A contribuição ordinária é negativa, demonstrando que, em baixas temperaturas, a condução é feita predominantemente por elétrons. Por outro lado, o termo anômalo é positivo e a competição entre as duas contribuições produz as inversões de sinal observadas (figuras (5.27)(e) e (f)).

Na região paramagnética, a resistividade de Hall apresenta uma dependência linear com H no regime de altos campos. Contudo, observa-se uma leve curvatura negativa para campos inferiores à 2 T. Esta característica está provavelmente relacionada à presença do composto binário Co_2B .

Os resultados na fase paramagnética mostram claramente que a contribuição ordinária para ρ_{xy} se torna positiva, contrastando com as observações em baixas temperaturas. A mudança de sinal na contribuição ordinária ao efeito Hall é evidência inequívoca de que a condução neste sistema se dá por dois tipos de portadores de carga: elétrons e lacunas. A condução por elétrons domina no regime magneticamente ordenado enquanto o transporte por lacunas é mais efetivo na fase paramagnética.

A evolução da amplitude da resistividade de Hall em função da temperatura para campos magnéticos fixos e superiores à $\mu_0 H = 3$ T pode ser vista na figura (5.28). Nesta figura, percebe-se um máximo em torno de T_C e uma inversão de sinal na resistividade

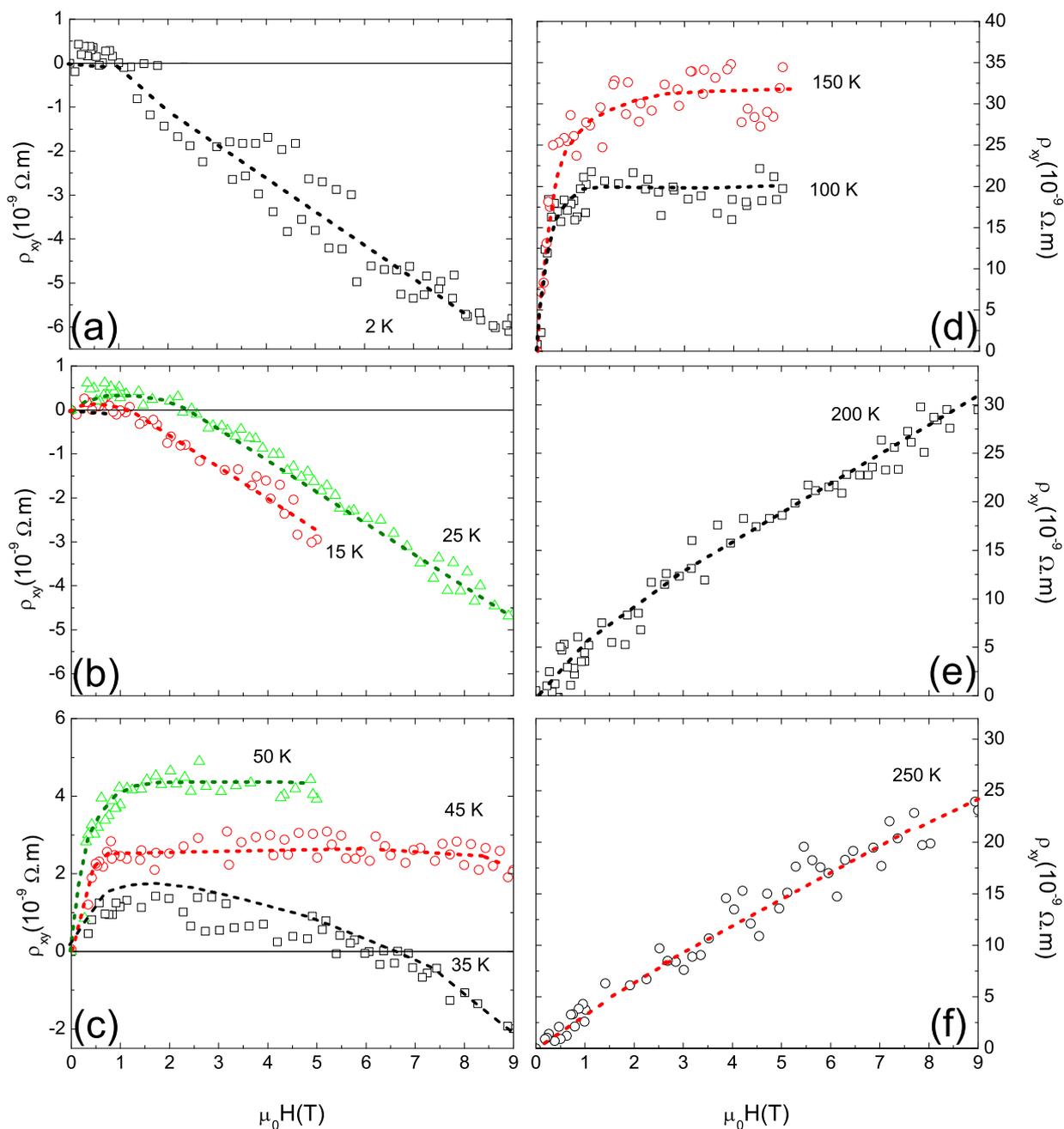


Figura 5.27: Resistividade Hall em função do campo magnético aplicado em várias temperaturas no sistema $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

de Hall total nas vizinhanças de 30 K.

Em campos aplicados mais fracos, outra inversão de sinal ocorre em temperaturas inferiores, conforme a discussão sobre os resultados das figuras (5.27)(a) e (b). Em campos aplicados entre 4 e 5 T se observa um máximo secundário de pequena amplitude em $T \approx 250$ K cuja origem é desconhecida.

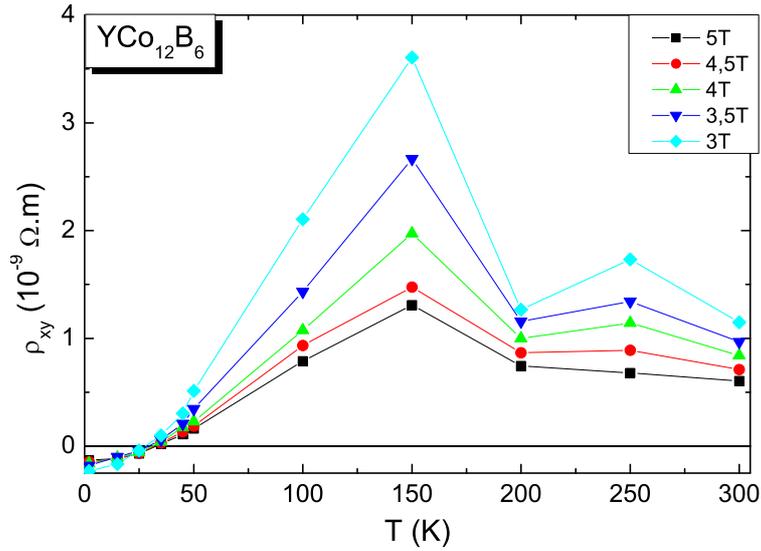


Figura 5.28: Resistividade Hall em função da temperatura para 5 campos aplicados no composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ ($\mu_0 H = 3 \text{ T}, 3,5 \text{ T}, 4 \text{ T}, 4,5 \text{ T}$ e 5 T).

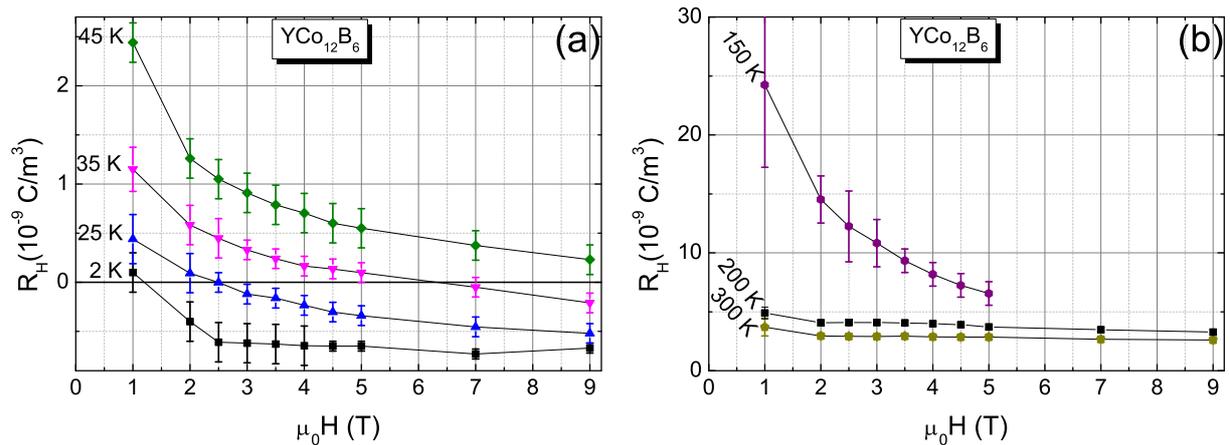


Figura 5.29: Coeficiente Hall total em função do campo magnético aplicado em várias temperaturas no sistema $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ ((a) $2 \text{ K} \leq T \leq 45 \text{ K}$ e (b) $150 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$).

5.5.1.2 Coeficiente Hall Total

As curvas do coeficiente Hall total (R_H) em função do campo aplicado, mostradas nas figuras (5.29)(a) e (b), foram obtidas das medidas de ρ_{xy} em função do campo magnético mostradas nas figuras (5.27)(a)-(f). As barras de erro foram determinadas considerando-se a amplitude média da dispersão das medidas da resistividade de Hall. Observa-se que R_H varia com o campo magnético em toda a faixa de temperaturas estudada. Importante notar que, como já discutido anteriormente, há uma inversão do sinal de R_H em baixas temperaturas. Essa inversão e a dependência em campo de R_H , sugerem que pelo menos duas bandas contribuem para o transporte elétrico no composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$.

A figura (5.30)(a) mostra R_H em função da temperatura para vários campos aplica-

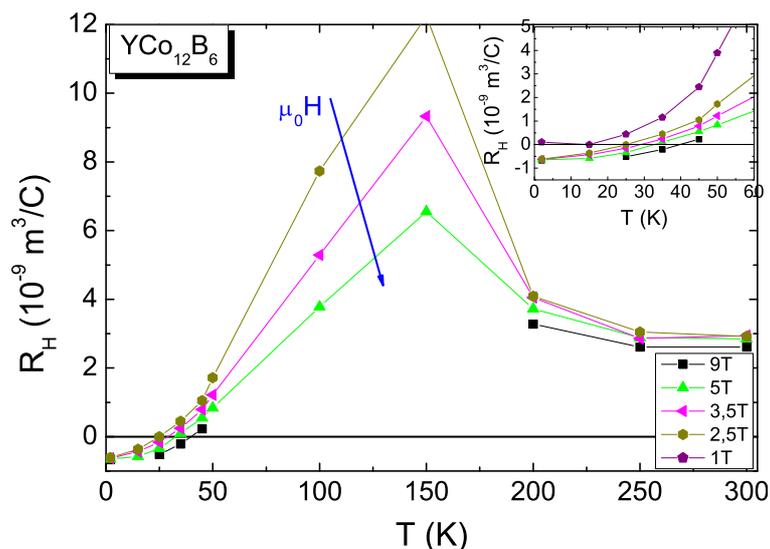


Figura 5.30: Coeficiente R_H em função da temperatura para os campos magnéticos $\mu_0 H = 1$ T, 2,5 T, 3,5 T, 5 T e 9 T. No inserto está uma visão ampliada dos resultados em baixas temperaturas, onde se observa uma reversão de sinal no efeito Hall.

dos. Estes resultados se assemelham às resistividades de Hall mostradas na figura (5.28), porém a dispersão em altas temperaturas é reduzida e o máximo em $T = 250$ K se torna imperceptível. No inserto, observa-se a reversão de sinal em baixas temperaturas.

5.5.1.3 Obtenção do Coeficiente de Hall Ordinário

O procedimento para separação das contribuições ordinária e anômala ao efeito Hall é baseada na equação (1.26) para ρ_{xy} , cujo fundamento é discutido no capítulo 1. Partindo da hipótese de que no $YCo_{12}B_6$ há uma contribuição anômala ao efeito Hall, a equação (1.26) é escrita como:

$$R_H(T,H) = R_0(T,H) + \chi^*(T,H)R_S(T,H), \quad (5.17)$$

onde se considera que a constante de Hall ordinária, R_0 , é uma função da temperatura e do campo, assim como o coeficiente do termo anômalo, R_S . A dependência de R_0 com a temperatura e o campo magnético é justificada com base no modelo de condução por duas bandas. Na equação (5.17), χ^* é a susceptibilidade efetiva, que leva em conta os efeitos desmagnetizantes nas medidas de magnetização e da resistividade de Hall (ver apêndice B).

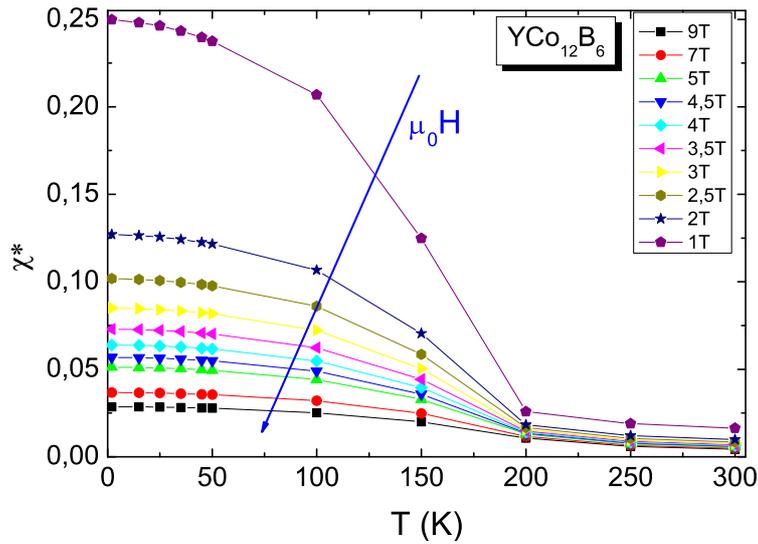


Figura 5.31: susceptibilidade efetiva (χ^*), definida no apêndice (B), para a amostra de $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ versus a temperatura para vários campos magnéticos aplicados. A susceptibilidade efetiva foi determinada a partir das medidas M versus H realizadas pelo dr. Diop (ver apêndice D).

A figura (5.31) mostra os resultados de $\chi^*(T)$, em vários campos aplicados, para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. O comportamento de χ^* em função da temperatura (figura (5.31)) reflete o comportamento da magnetização medida em campo aplicado fixo. Esses dados foram obtidos das medidas realizadas no magnetômetro BS2 pelo Dr. Diop (ver apêndice D).

No caso em que elétrons e lacunas contribuem para o transporte elétrico, a separação das contribuições ordinária e anômala ao efeito Hall não é trivial pois não se pode supor que R_0 seja uma constante independente da temperatura. Esse parece ser o caso do composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, onde a dependência de R_H com o campo, a inversão de sinal em baixas temperaturas e as mudanças nas inclinações das curvas ρ_{xy} versus H para $T > T_C$ sugerem a presença de duas bandas contribuindo para o transporte elétrico.

Com base nos resultados da figura (5.30), supomos que no regime de altos campos, R_0 não varia significativamente com o campo aplicado, ou seja, nesta região R_0 é função apenas da temperatura. Neste caso, a relação (5.17) mostra que, no limite em que $\chi^* \rightarrow 0$, pode-se escrever $R_H(T, H \rightarrow \infty) = R_0(T)$. A obtenção de $R_0(T)$ se torna possível através de extrapolação linear dos dados de R_H em função de χ^* para o limite $\chi^* \rightarrow 0$, que efetivamente corresponde a $H \rightarrow \infty$.

As figuras (5.32)(a)-(d) mostram plots de R_H versus χ^* em diversas temperaturas. Regimes lineares são identificados, os quais permitem a extrapolação dos dados para o limite $\chi^* \rightarrow 0$. A intersecção das retas com o eixo vertical (R_H) fornece $R_0^{ef}(T)$, conforme indicado nas figuras.

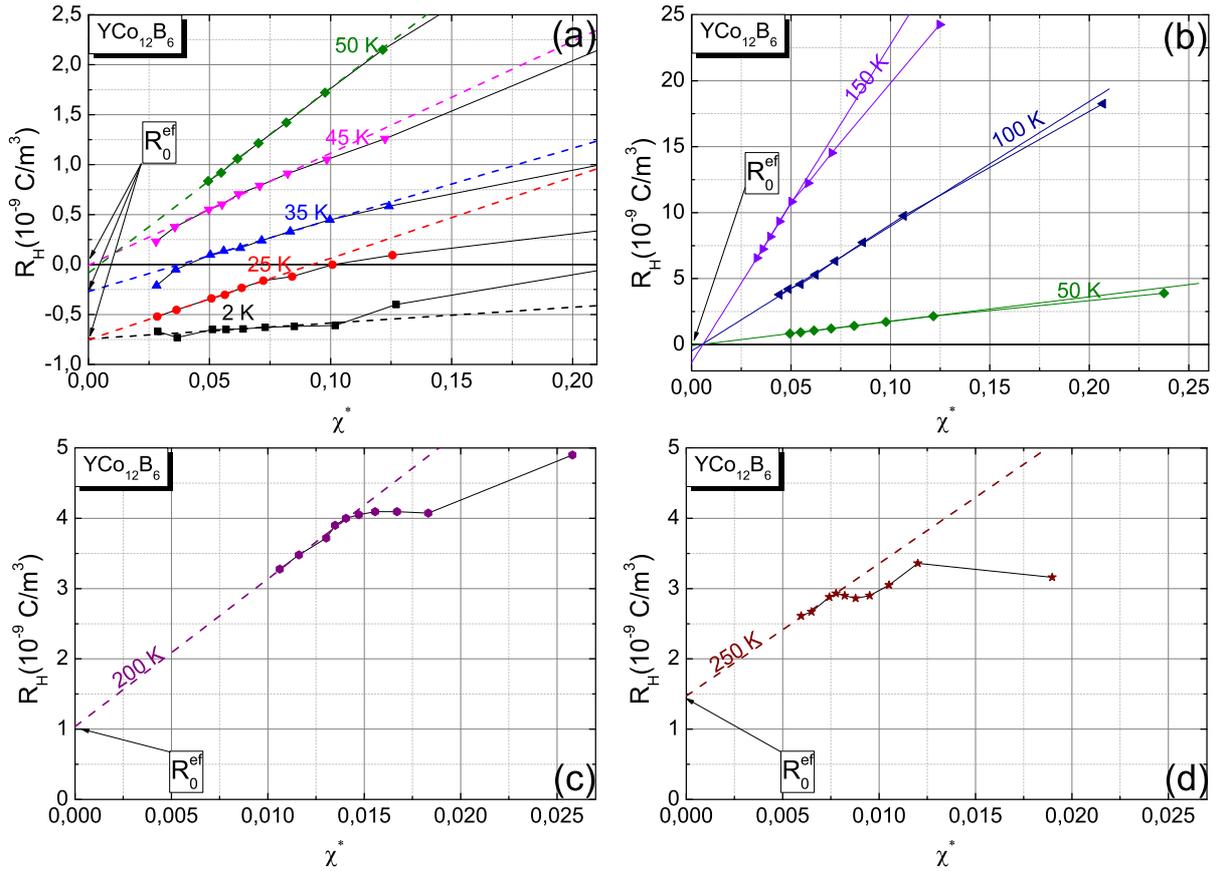


Figura 5.32: (a) Coeficiente Hall total (R_H) em função de χ para diferentes isotermas no regime de: baixas temperaturas ($2 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$); (b) temperaturas intermediárias ($50 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$), (c) em $T = 200 \text{ K}$ (d) e em $T = 250 \text{ K}$.

O comportamento de R_0^{ef} em função da temperatura, obtido segundo o procedimento acima discutido, é apresentado na figura (5.33). Em altas temperaturas, o coeficiente Hall ordinário é positivo, indicando que as lacunas são os portadores que dominam o transporte elétrico nesta faixa de temperaturas. Contudo, em torno de T_C ocorre uma inversão do sinal de R_0^{ef} que permanece negativo em toda a fase magneticamente ordenada. Esse resultado mostra que, nesta faixa, o transporte é dominado por elétrons. É interessante notar que no intervalo entre $T = 50 \text{ K}$ e $T \approx T_C$ o efeito das duas bandas praticamente se compensam.

A equação (1.25), que descreve a constante de Hall segundo o modelo de duas bandas, prevê que a constante de Hall ordinária inverte o sinal de negativo para positivo quando o produto $\sigma_p \mu_p$ supera $\sigma_n \mu_n$, onde $\sigma_{p/n}$ e $\mu_{p/n}$ são a condutividade e a mobilidade para lacunas/elétrons, respectivamente, tal como descrito no capítulo 1.

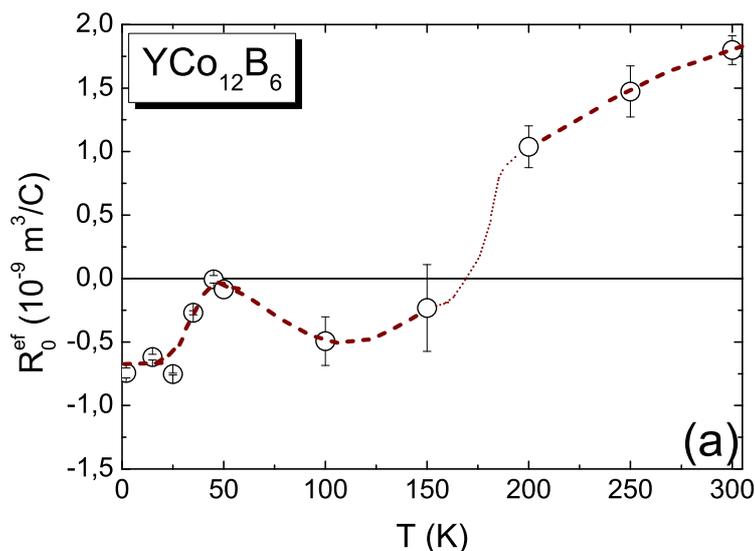


Figura 5.33: Coeficiente Hall ordinário efetivo (R_0^{ef}) em função da temperatura para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ obtidos das extrapolações mostradas na figura (5.32).

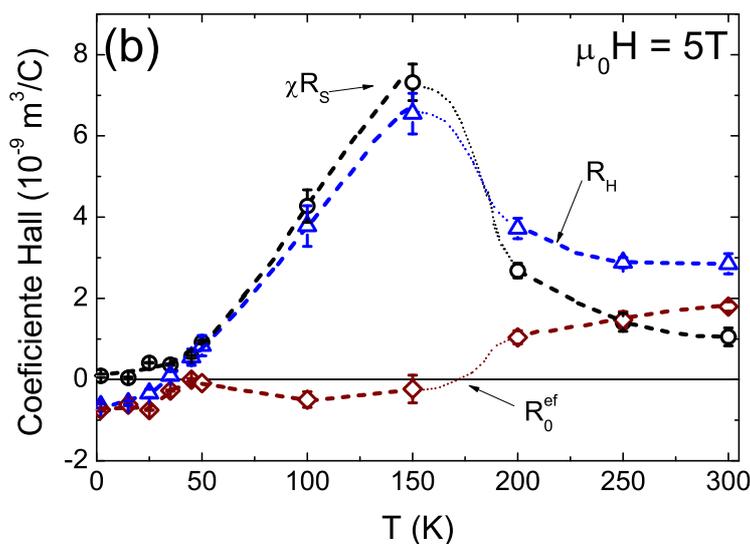


Figura 5.34: Comportamento de R_H (triângulos), R_0^{ef} (losangos) e χ^*R_S (círculos) para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ em função da temperatura para o campo aplicado igual à $\mu_0H = 5 \text{ T}$.

5.5.1.4 Obtenção do Coeficiente de Hall Anômalo

A partir dos resultados obtidos para R_0^{ef} plotados na figura (5.33) e usando a equação (5.17) se determina o produto χ^*R_S . Na figura (5.34) se mostram os resultados assim obtidos no campo de $\mu_0H = 5 \text{ T}$. Juntamente com estes dados, na mesma figura estão mostrados R_H e R_0^{ef} em função da temperatura. Esta figura mostra que o termo anômalo é largamente dominante entre $T = 50 \text{ K}$ e $T = 200 \text{ K}$ e não apresenta inversão de sinal,

sendo sempre positivo em todo o intervalo de temperaturas estudado. Em baixas temperaturas a resistividade de Hall é dominada pela contribuição de Lorentz, no qual dá origem à inversão do sinal em ρ_{xy} . Para $T > T_C$ o peso das contribuições ordinária e anômala ao efeito Hall é praticamente o mesmo.

Na figura (5.35)(a), mostra-se os resultados para o coeficiente de Hall anômalo, R_S , determinado a partir da expressão ($R_S = (R_H - R_0)/\chi^*$). Os dados experimentais para χ^* estão mostrados na figura (5.31).

Para temperaturas bem acima de T_C , R_S tende a uma constante em relação a temperatura. Esse resultado é esperado para a região paramagnética. Nesta região, estima-se que R_S dependa linearmente ou quadraticamente de ρ_m , que é uma constante na fase paramagnética [31][32].

O coeficiente Hall extraordinário passa por um máximo em torno da temperatura de transição magnética e tende à zero a medida em que se diminui a temperatura. O máximo em torno de T_C não pode ser explicado pelos termos de skew-scattering e/ou deflexão intrínseca. Conforme discutido no capítulo 1, a teoria prevê que $R_S \sim \rho_m^n$, com $n = 1$ para o caso mecanismo de skew scattering e $n = 2$ para os mecanismo de deflexão intrínseca e side-jump.

O inserto na figura (5.35)(a) mostra que R_S é proporcional à ρ_m na região $T > 200$ K. Isto permite supor que o comportamento de alta temperatura seja originado unicamente pelo skew scattering produzido por momentos paramagnéticos de Co. Pode-se, assim, estimar a contribuição deste mecanismo à R_S em toda a faixa de temperaturas fazendo-se $R_S^{sk} = a\rho_m(T)$, onde $a = 0,025\text{m}^2/\text{C}\Omega$ é determinado em alta temperatura e $\rho_m(T)$ é a contribuição das excitações magnéticas à resistividade total, a qual foi determinada na

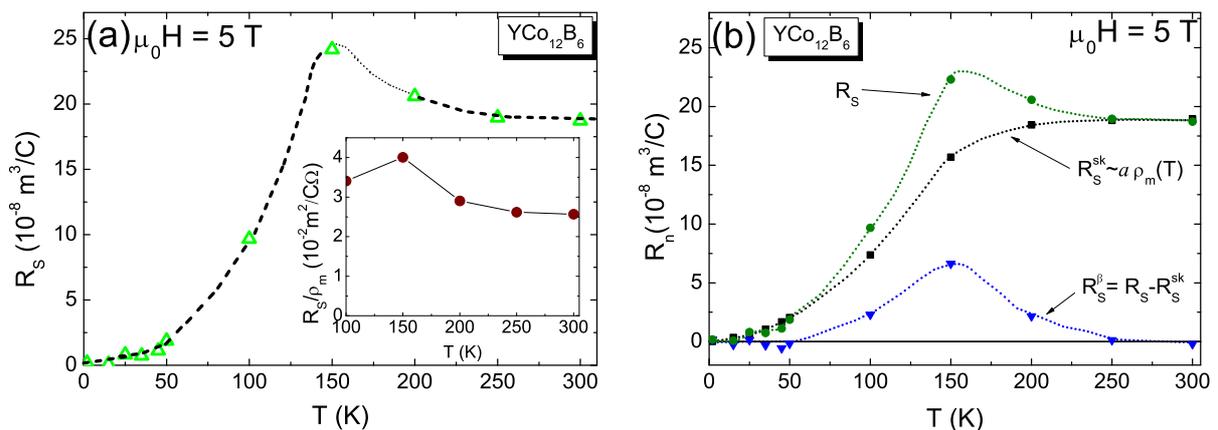


Figura 5.35: (a) Coeficiente Hall anômalo (R_S) em função da temperatura para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. (b) Contribuições ao coeficiente Hall anômalo (R_S); estimativa para a contribuição de skew-scattering (R_S^{sk}) e R_S^β é definido como diferença entre R_S e R_S^{sk} . Todos estes resultados foram obtidos no campo fixo $\mu_0 H = 5$ T.

seção 5.2.1.1.

A contribuição do termo de skew-scattering $R_S^{sk}(T)$, está representada na figura (5.35)(b). Também representada na mesma figura está a diferença entre a constante de Hall anômala total e a estimativa para a contribuição de skew-scattering, ou seja, $R_S^\beta = R_S - R_S^{sk}$.

A origem do termo R_S^β não é da fácil interpretação, contudo é evidente que apresenta um máximo acentuado e centrado em T_C . Portanto, é natural associá-lo com flutuações magnéticas. Desta forma, trata-se de um termo intrínseco. Por outro lado, como a contribuição de R_S^β não tem dependência evidente com ρ_m , sugere-se que ela tenha origem no mecanismo quiral.

5.5.2 Composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$

5.5.2.1 Resistividade de Hall

As figuras (5.36)(a)-(c) mostram a resistividade de Hall em função do campo magnético aplicado em diferentes isotermas no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. No regime de baixas tempe-

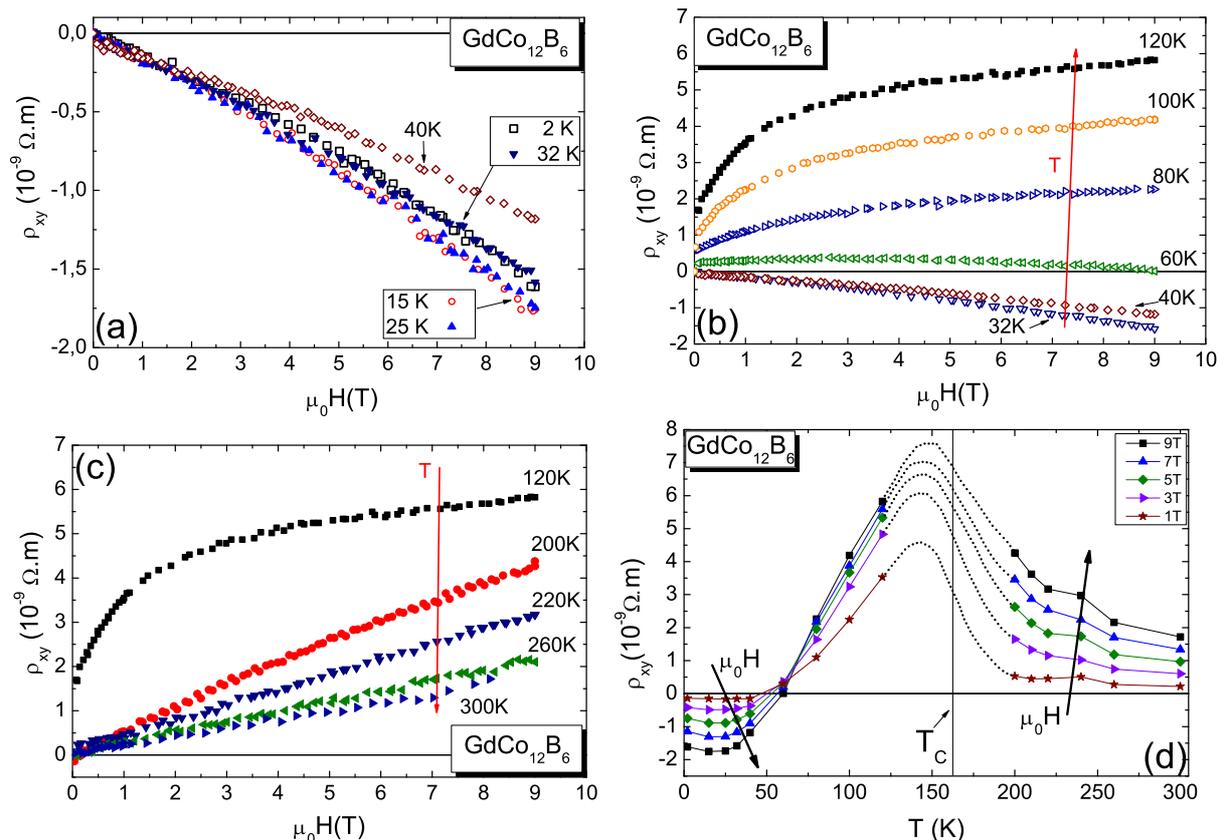


Figura 5.36: Resistividade de Hall em função do campo magnético aplicado no sistema $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ no regime de (a) baixas, (b) intermediário e (c) de altas temperaturas. (d) Resistividade de Hall em função da temperatura para cinco campos aplicados ($\mu_0 H = 1, 3, 5, 7$ e 9 T). As linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos.

raturas ($2 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$), a resistividade de Hall é negativa em toda a faixa de campo estudada (figura (5.36)(a)). Neste mesmo regime, ρ_{xy} apresenta uma dependência quase linear com o campo aplicado no intervalo $\mu_0 H \lesssim 3 \text{ T}$ (figuras (5.36)(a) e (b)) e uma leve curvatura negativa em campos mais altos. A ausência de saturação sugere que ρ_{xy} é dominado pelo termo de Lorentz neste intervalo de temperaturas. Esse resultado é possível, visto que a teoria do efeito Hall anômalo prevê que o coeficiente R_S tende a zero em $T = 0 \text{ K}$ [32]. Contudo, se a contribuição do mecanismo quiral ao efeito Hall anômalo for relevante, não se pode excluir a hipótese de sua existência em temperatura nula [38]. Outro aspecto importante observado no regime de baixas T é a maior amplitude de ρ_{xy} em campos intensos ($\mu_0 H > 4 \text{ T}$) nas curvas em $T = 15 \text{ K}$ e $T = 25 \text{ K}$. Acima destas temperaturas, que é próxima a T_{Comp} , a magnitude de ρ_{xy} diminui com o aumento da temperatura e, em $T = 60 \text{ K}$, o efeito torna-se positivo em quase todo o intervalo de temperaturas estudado. Subseqüentes aumentos da temperatura tornam ρ_{xy} ainda mais positivo. Nota-se um crescimento rápido de ρ_{xy} em baixos campos, como pode ser visto na figura (5.36)(b). Esse comportamento é característico da contribuição extraordinária que passa a ser dominante na faixa de temperaturas intermediárias. A resistividade de Hall tem um máximo da amplitude ocorrendo nas proximidades da temperatura de transição ($T_C = 163 \text{ K}$).

Para temperaturas acima de T_C , ρ_{xy} apresenta uma dependência linear com o campo aplicado, mesmo no regime de baixos campos (figura (5.36)(c)). Esse resultado sugere que a presença da fase de Co_2B não influencia o efeito Hall no $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ de modo expressivo.

A resistividade de Hall em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ é apresentada na figura (5.36)(d). Desta figura, fica evidente a inversão de sinal que ocorre logo acima da temperatura de compensação ($T_{Comp} = 50 \text{ K}$) e o máximo em torno de T_C .

5.5.2.2 Coeficiente de Hall Total

As figuras (5.37)(a)-(c) mostram o coeficiente Hall total ($R_H = \rho_{xy}/\mu_0 H$) em função do campo magnético em várias isotermas. Em baixas temperaturas, pode-se dividir o comportamento do coeficiente de Hall total em duas regiões de acordo com a taxa de variação de R_H com o campo aplicado: (i) alta taxa de variação que ocorre em baixos campos e (ii) baixa taxa de variação que ocorre em campos intermediários e altos. Em geral, espera-se que, em um metal, R_H seja independente do campo aplicado em uma larga faixa de campos. Isso significa que, se o tempo de relaxação (τ) do portador de carga for menor que tempo necessário para que esse complete uma órbita ciclôtrônica, então, diz-se que o sistema encontra-se no limite de baixos campos ($\tau\omega \leq 1$). Nesta condição, segundo o modelo de duas bandas, o coeficiente Hall pode ser escrito como:

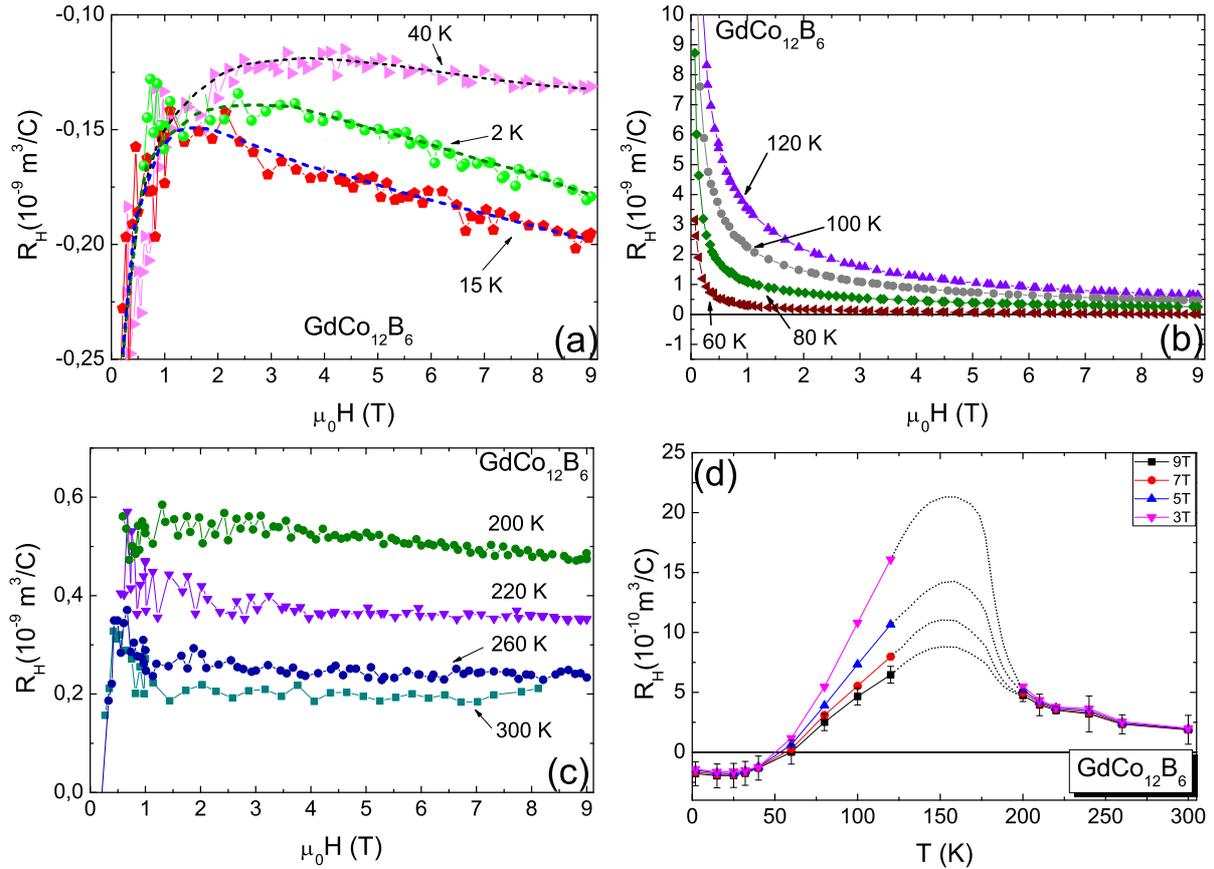


Figura 5.37: Curvas representativas do coeficiente de Hall em função do campo magnético aplicado no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ em várias temperaturas: (a) $2 \text{ K} \leq T \leq 40 \text{ K}$, (b) $60 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$ e (c) $200 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. (d) Comportamento de R_H em função da temperatura para quatro campos aplicados ($\mu_0 H = 3, 5, 7, 9 \text{ T}$).

$$R_H = \frac{1}{\sigma_0^2} (\sigma_p^2 R_p - \sigma_n^2 R_n), \quad (5.18)$$

onde σ_n e σ_p são as condutividades em campo nulo para as bandas de elétrons e de lacunas, respectivamente, e $\sigma_0 = \sigma_n + \sigma_p$. As constantes R_n e R_p são os coeficientes de Hall associados a cada uma das bandas (elétrons e lacunas, respectivamente). Se as condutividades σ_p e σ_n variarem com o campo de modo diferente, então R_H poderá apresentar dependência com $\mu_0 H$, ainda que não haja contribuição do termo anômalo. Provavelmente esta é a razão para a variação de R_H com o campo observado na região de baixas temperaturas e mostrada na figura (5.37)(a). Observa-se, inclusive, que R_H tem pequena magnitude e varia fracamente com H em campos $\mu_0 H \gtrsim 1 \text{ T}$. Estes fatos sugerem que, na região de baixas temperaturas, o efeito Hall no $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ é basicamente devido à força de Lorentz, e a condução por duas correntes deve ser levada em conta.

Em $T = 60 \text{ K}$, ocorre uma inversão do sinal de R_H para quase toda a faixa de campos estudada. Apenas em $\mu_0 H > 8 \text{ T}$, R_H se torna fracamente negativo. Nessa temperatura,

há competição entre os termos anômalo e de Lorentz. Em temperaturas maiores, a contribuição anômala torna-se dominante e R_H passa a ser positivo (ver figuras (5.37)(b) e (c)). O comportamento de R_H em função de T para campos fixos está mostrado na figura (5.37)(d). Nota-se a inversão de sinal em torno de T_{Comp} .

Em altas temperaturas o coeficiente de Hall é praticamente uma constante em relação ao campo, variando apenas com a temperatura (figura (5.37)(c) e (d)). Em especial, entre 200 K e 300 K esta variação é pequena.

5.5.2.3 Obtenção do Coeficiente de Hall Ordinário

A obtenção do coeficiente Hall ordinário é feita à partir dos dados da figura (5.37) e da susceptibilidade efetiva χ^* , seguindo o mesmo método aplicado na seção 5.5.1.

A figura (5.38)(a) mostra χ^* para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ em função do campo aplicado para cinco temperaturas fixas.

O inserto da figura (5.38)(a) mostra a susceptibilidade magnética efetiva na região paramagnética em duas temperaturas ($T = 240$ K e $T = 300$ K), no qual se observa uma diminuição considerável de sua magnitude. Além disso, χ^* tende a uma constante em campos superiores à $\mu_0 H = 5$ T, tornando evidente a presença da fase de Co_2B em baixos campos. As temperaturas de transição magnética (T_C) e de compensação (T_{Comp}) ficam evidentes na curva de χ^* versus T como um máximo e um mínimo, respectivamente (figura (5.38)(b)).

No intuito de estimar a contribuição de Lorentz ao efeito Hall, construiu-se as curvas R_H versus χ^* para diferentes isotermas (figuras (5.39)(a)-(c)) e campos fixos (figura (5.39)(d)).

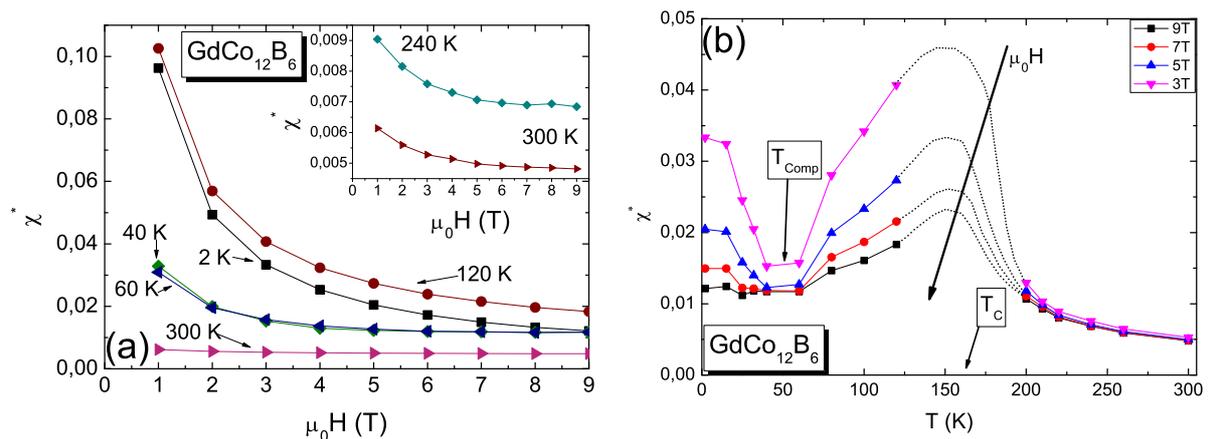


Figura 5.38: (a) Comportamento da susceptibilidade magnética efetiva em função do campo aplicado para cinco temperaturas ($T = 2, 40, 60, 120, 300$ K). No inserto do painel (a), ampliação de χ^* versus $\mu_0 H$ na região paramagnética ($T = 240$ e 300 K). (b) comportamento de χ^* versus T para quatro campos aplicados ($\mu_0 H = 3, 5, 7, 9$ T). A susceptibilidade efetiva (χ^*) foi determinada a partir das medidas de M versus H realizadas pelo Dr. Diop (ver apêndice D).

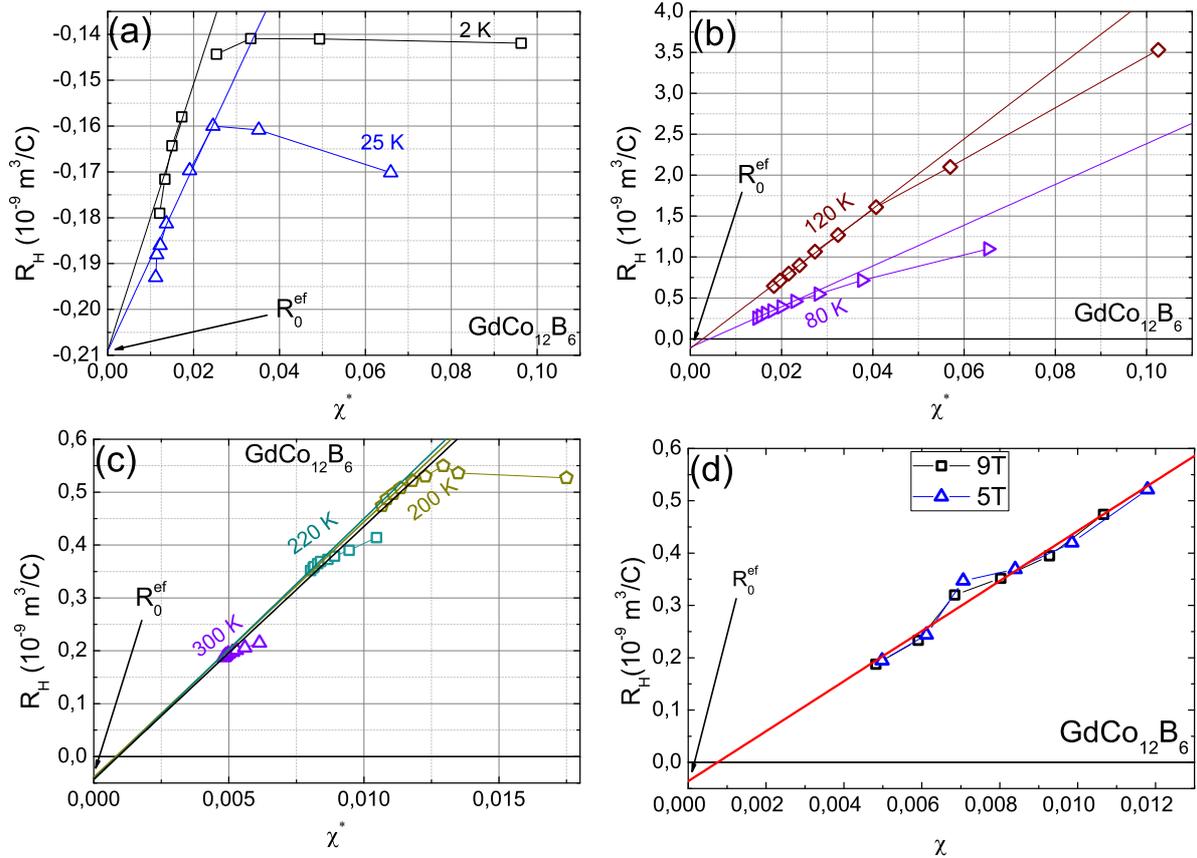


Figura 5.39: (a) Coeficiente Hall (R_H) em função de χ para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ em diferentes isotermas no regime de: baixas temperaturas (2 K - 25 K); (b) temperaturas intermediárias (80 K - 120 K) e (c) altas temperaturas (200 K - 300 K). (d) Coeficiente Hall (R_H) em função de χ para dois campos magnéticos aplicados iguais à $\mu_0 H = 5$ e 9 T.

A análise qualitativa das curvas de R_H versus $\mu_0 H$ sugere que o termo de Lorentz varia muito pouco com campo nos regime de baixas e altas temperaturas. Usando a expressão $R_H(T, B) = R_0(T, B) + \chi^*(T, B)R_S(T)$ (equação (5.17)), estima-se o valor de R_0 no limite de $\chi^* \rightarrow 0$ das isotermas R_H versus χ^* mostradas nas figuras (5.38)(a), (b) e (c).

Para temperaturas inferiores a T_{Comp} , ocorre o processo de spin-flop induzido pelo campo magnético aplicado, como discutido na seção 5.1.2. Este fato gera um desvio da linearidade no regime de baixas temperaturas e altos campos nas curvas R_H versus χ^* (figura (5.39)(a)). Por esse motivo, nesta faixa de temperaturas o ajuste foi feito dentro da região de campos no qual o sistema mantém o acoplamento antiferromagnético entre as sub-redes.

Nos regimes de temperaturas intermediárias (figura (5.39)(b)) e de altas temperaturas (figura (5.39)(c)), fez-se a extrapolação para a obtenção de R_0 , considerando-se campos magnéticos superiores à $\mu_0 H = 5$ T.

Em altas temperaturas ($T > 200$ K) foi possível fazer uma análise com a equação

(5.17) mantendo-se o campo fixo e variando a temperatura. Isto foi possível apenas nos casos em que os campos aplicados são $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ e $\mu_0 H = 9 \text{ T}$. A figura (5.39)(d) mostra os gráficos de R_H em função de χ^* assim obtidos. A extrapolação para $\chi^* \rightarrow 0$ leva a valores coincidentes para R_0^{ef} , confirmando que o coeficiente de Hall ordinário é aproximadamente constante em temperaturas superiores a T_C , tal como se infere dos dados da figura (5.39)(c).

A figura (5.40) reúne as estimativas para o coeficiente de Hall ordinário obtidas com base nos resultados da figura (5.39) e do método de extrapolação linear dos dados de R_H versus χ^* para o limite $\chi^* \rightarrow 0$.

Nos ajustes realizados nas isotermas de R_H versus χ^* os valores encontrados foram sempre negativos, indicando que os portadores dominantes no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ são do tipo elétrons (triângulos na figura (5.40)). O ajuste feito nas curvas com campo fixo, resultaram em valores para R_0 muito semelhantes aos encontrados com as isotermas. O resultado é apresentado como círculos na figura (5.40). A contribuição de Lorentz ao efeito Hall é negativa em toda a faixa de temperaturas estudada. Acima de T_C , R_0 comporta-se como uma constante. Supondo-se que neste regime o modelo de banda única é aproximadamente válido, estima-se que a densidade eletrônica no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ é $n = 1,7 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$.

Na região em torno de T_C , R_0^{ef} varia fortemente com a temperatura, indicando que efeitos de condução por duas bandas tornam-se relevantes neste intervalo de temperaturas. Em torno de T_{Comp} , R_0^{ef} também mostra variação acentuada com a temperatura. Deste

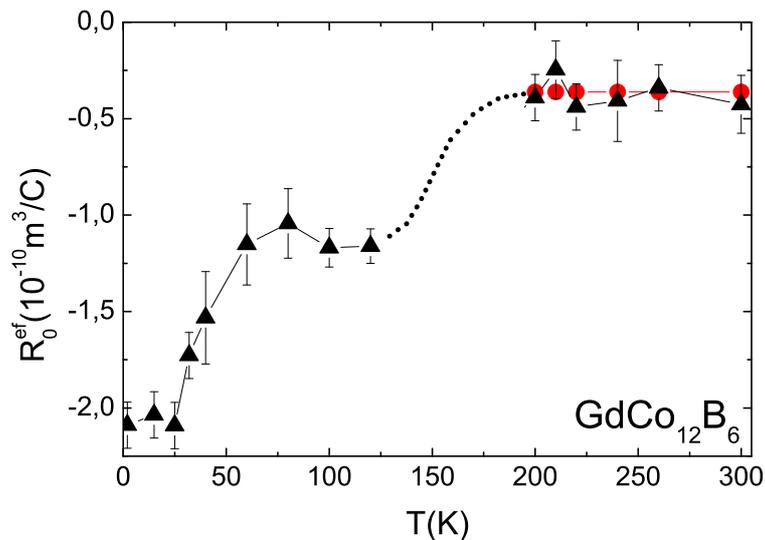


Figura 5.40: Coeficiente Hall ordinário efetivo (R_0^{ef}) em função da temperatura para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. Os triângulos e os círculos são os resultados dos ajustes as curvas R_H em função de χ^* para T fixo e para H fixo, respectivamente.

modo, parece claro que as particularidades dos ordenamentos magnéticos no $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ afetam significativamente a contribuição ordinária ao efeito de Hall deste sistema.

5.5.2.4 Obtenção do Coeficiente de Hall Anômalo

Na figura (5.41), apresenta-se o comportamento de R_H , R_0^{ef} e χ^*R_S em função da temperatura. Os valores para χ^*R_S , tal como para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, foram obtidos através da subtração entre o coeficiente de Hall medido e o coeficiente ordinário estimado, ou seja, $\chi^*R_S = R_H - R_0^{ef}$. Observa-se na figura (5.41) que o efeito Hall é dominado pelo termo anômalo em temperaturas acima de T_{Comp} . Em temperaturas inferiores a essa, o termo de Lorentz é dominante. A inversão de sinal no coeficiente Hall em baixas temperaturas tem como origem a competição entre as contribuições ordinária e anômala ao efeito Hall.

A figura (5.42)(a) mostra o comportamento de R_S em função da temperatura, tal como determinado da expressão $R_S = (R_H - R_0^{ef})/\chi^*$. O coeficiente extraordinário é uma constante em relação a temperatura na região paramagnética ($T > T_C$) e é independente do campo magnético aplicado em toda a faixa de temperaturas estudada. Abaixo de T_C , R_S diminui rapidamente conforme se diminui a temperatura e se torna praticamente nulo em temperaturas abaixo de T_{Comp} .

Com o intuito de se determinar quais mecanismos são responsáveis pelo comportamento do coeficiente Hall extraordinário, construiu-se a curva R_S/ρ_m em função da temperatura (figura (5.42)(b)). Nota-se que, acima de T_C , R_S/ρ_m tende a um valor constante igual à

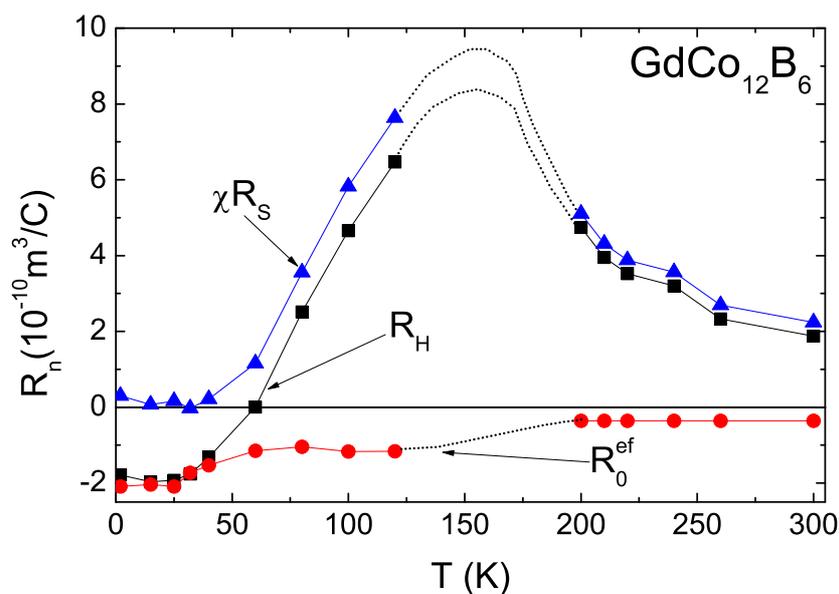


Figura 5.41: Comportamento de R_H , R_0^{ef} e χ^*R_S em função da temperatura para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$.

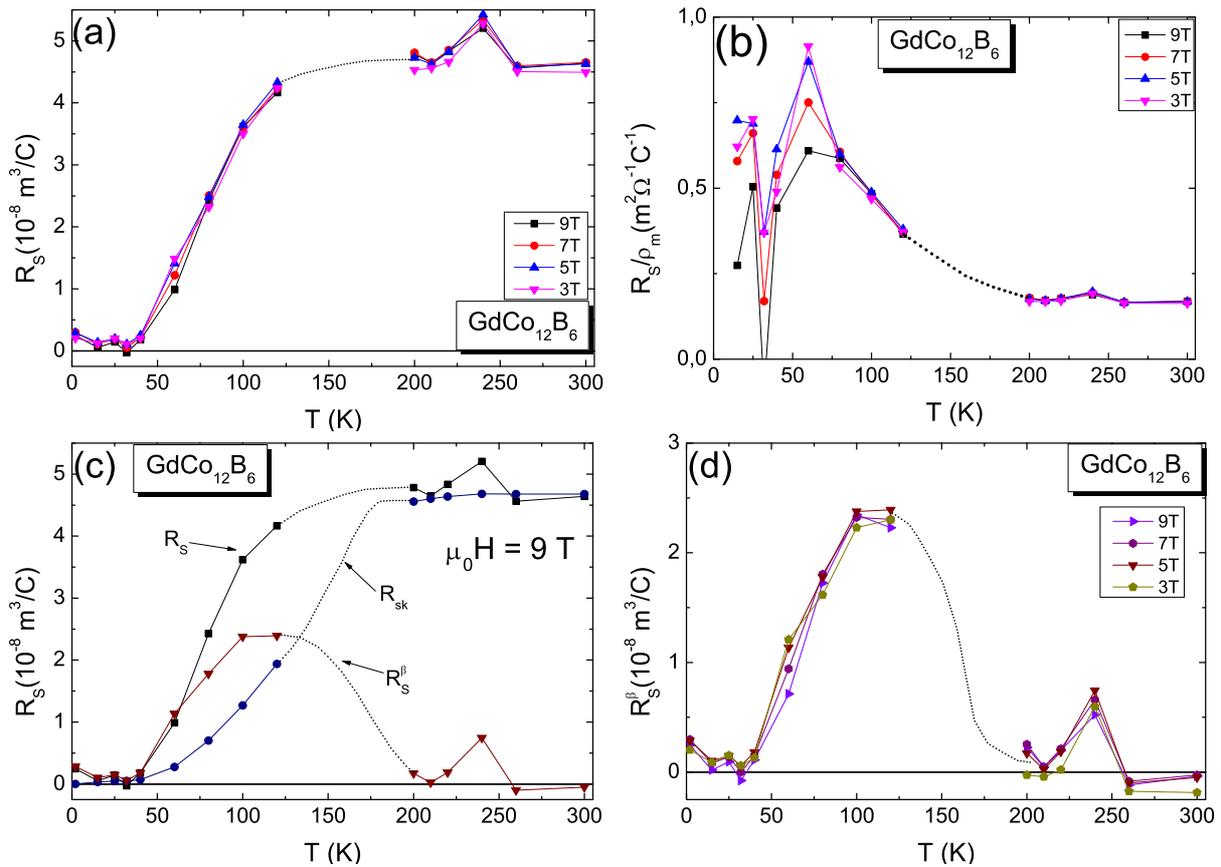


Figura 5.42: (a) Comportamento do coeficiente Hall anômalo (R_S) em função da temperatura para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. (b) Comportamento de R_S/ρ_m em função da temperatura. (c) Comportamento do coeficiente Hall anômalo (R_S), e estimativa teórica da contribuição skew-scattering (R_{sk}) e R_S^β definido como diferença entre R_S e R_{sk} . (d) Estimativa da contribuição R_S^β ao efeito Hall em função da temperatura.

$0,16 \text{ m}^2\Omega^{-1}\text{C}^{-1}$. Esse comportamento sugere que o mecanismo dominante do efeito Hall anômalo em altas temperaturas é o skew scattering, discutido no capítulo 1. A estimativa da contribuição do mecanismo de skew scattering ao efeito Hall anômalo é apresentada na figura (5.42)(c), juntamente com a diferença entre R_S e o termo devido ao skew scattering definida como R_S^β . Supõe-se que essa contribuição tem origem quiral, visto que na região de temperaturas entre 50 K e 125 K onde R_S^β é significativo, a entropia tem um forte aumento. Na figura (5.42)(d), percebe-se que R_S^β varia linearmente com a temperatura entre T_{Comp} e 100 K, tal como observado em ΔS (ver seção 5.2.2, figura 5.12)(d)). Por outro lado, a contribuição R_S^β apresenta um máximo na região próxima a T_C , tal como se observa também no $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. O pequeno máximo em torno de $T = 240 \text{ K}$ tem origem desconhecida.

5.5.3 Composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$

5.5.3.1 Resistividade Hall

As figuras (5.43)(a)-(c) mostram a resistividade de Hall em função do campo magnético para várias temperaturas no composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$. No regime de baixas temperaturas ($2 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$), percebe-se claramente a competição entre dois termos com sinais opostos e, à medida em que se aumenta a temperatura, o termo positivo passa a dominar (figura (5.43)(a)). Nesta faixa de temperaturas o comportamento de ρ_{xy} para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ é contrastante com aquele mostrado pelo sistema $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ (figura (5.36)(a)).

No intervalo de temperaturas entre T_{Comp} e T_C (figura (5.43)(b)), pode-se dividir o comportamento de ρ_{xy} em dois regimes de campos. Para campos inferiores à 1 T a resistividade de Hall cresce rapidamente com o campo aplicado. Contudo, para campos mais intensos que $\mu_0 H = 1 \text{ T}$, ocorre uma diminuição considerável na taxa de variação de

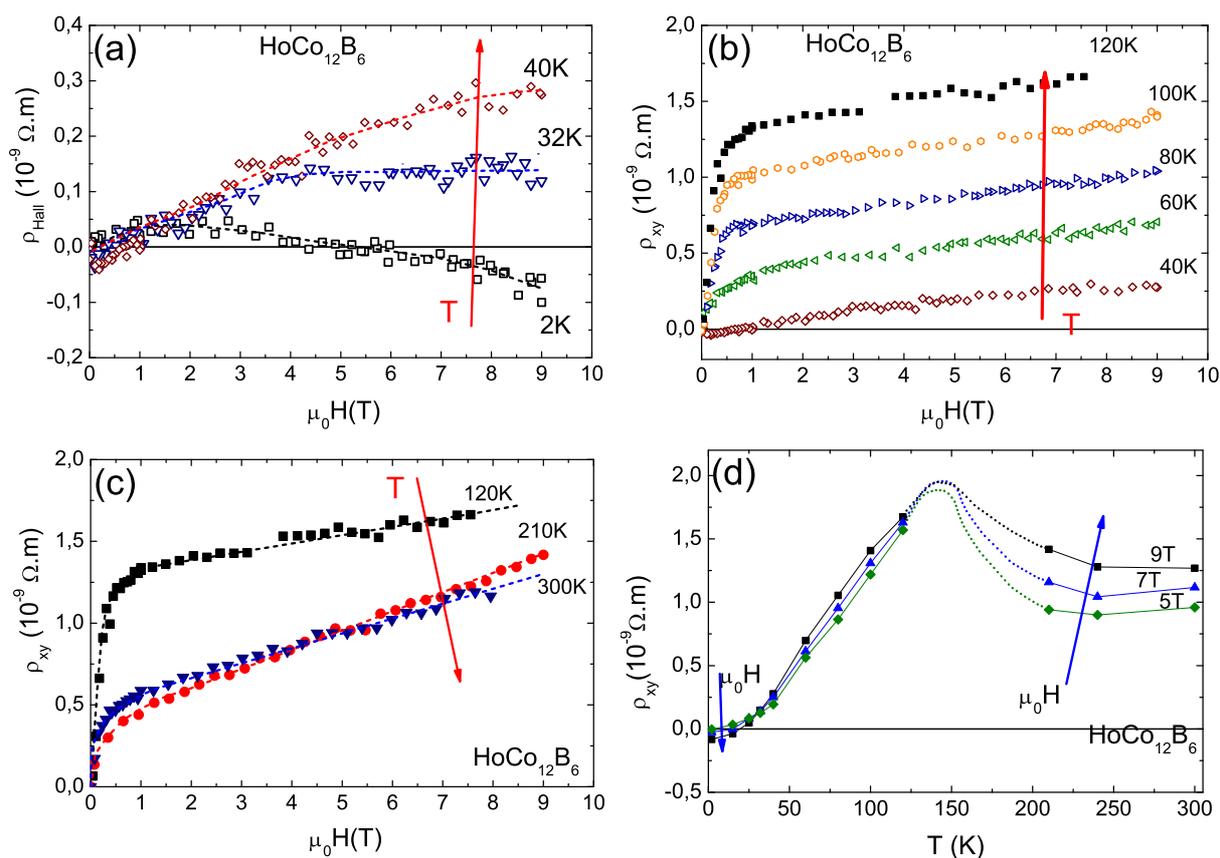


Figura 5.43: Resistividade de Hall em função do campo magnético aplicado no sistema $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ no regime de (a) baixas, (b) intermediárias e (c) altas temperaturas. (d) Resistividade de Hall em função da temperatura para três campos aplicados ($\mu_0 H = 5, 7$ e 9 T). As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

ρ_{xy} com o campo aplicado. Esse comportamento é característico da contribuição anômala, a qual reflete a dependência da magnetização com o campo magnético aplicado [31]. Além disso, o aumento da intensidade de ρ_{xy} expressa a dependência de R_S com a temperatura.

Na região de temperatura de acima $T_C \approx 144$ K (figura (5.43)(c)), o crescimento inicial de ρ_{xy} em relação ao campo magnético aplicado está associado à presença da fase de Co_2B , também evidenciada nas medidas magnéticas na seção 5.1.3.

A resistividade de Hall em função da temperatura para vários campos magnéticos fixos é apresentada na figura (5.43)(d). Percebe-se que, para um mesmo campo magnético, ρ_{xy} é praticamente uma constante em relação à temperatura para $T > T_C$. Observa-se também, um valor máximo para ρ_{xy} em torno de T_C . Em temperaturas entre T_{Comp} e T_C a resistividade de Hall diminui com a diminuição de T . Uma inversão no sinal de ρ_{xy} ocorre em baixas temperaturas, assim como se observa nos demais compostos de boreto de cobalto.

5.5.3.2 Coeficiente de Hall Total

Nas figuras (5.44)(a)-(c), apresenta-se o comportamento de R_H em função do campo magnético aplicado para diferentes isothermas.

Em baixas temperaturas e baixos campos R_H é negativo, cresce rapidamente invertendo de sinal em $\mu_0H \sim 0,7$ T e tende a saturar em $\mu_0H \sim 1,5$ T. Com o subsequente aumento de campo, R_H tende a diminuir em magnitude. Em $T = 2$ K, R_H inverte o sinal novamente em $\mu_0H \sim 5,5$ T. As inversões de sinal indicam a ocorrência de condução por bandas de elétrons e lacunas.

No intervalo de temperaturas entre T_{Comp} e T_C , a contribuição do termo anômalo se torna dominante, pois o comportamento de R_H escala com χ^* , conforme pode ser visto nas figuras (5.44)(b) e (5.45)(a).

A figura (5.44)(c) mostra R_H versus μ_0H para temperaturas acima da transição magnética.

A dependência da susceptibilidade efetiva com a temperatura pode ser vista na figura (5.45)(b) para três campos magnéticos aplicados. A temperatura de compensação pode ser percebida claramente para o campo $\mu_0H = 5$ T em que χ^* apresenta uma diminuição significativa. Para campos mais intensos o fenômeno de compensação é suprimido, levando o sistema para um ordenamento ferromagnético não colinear.

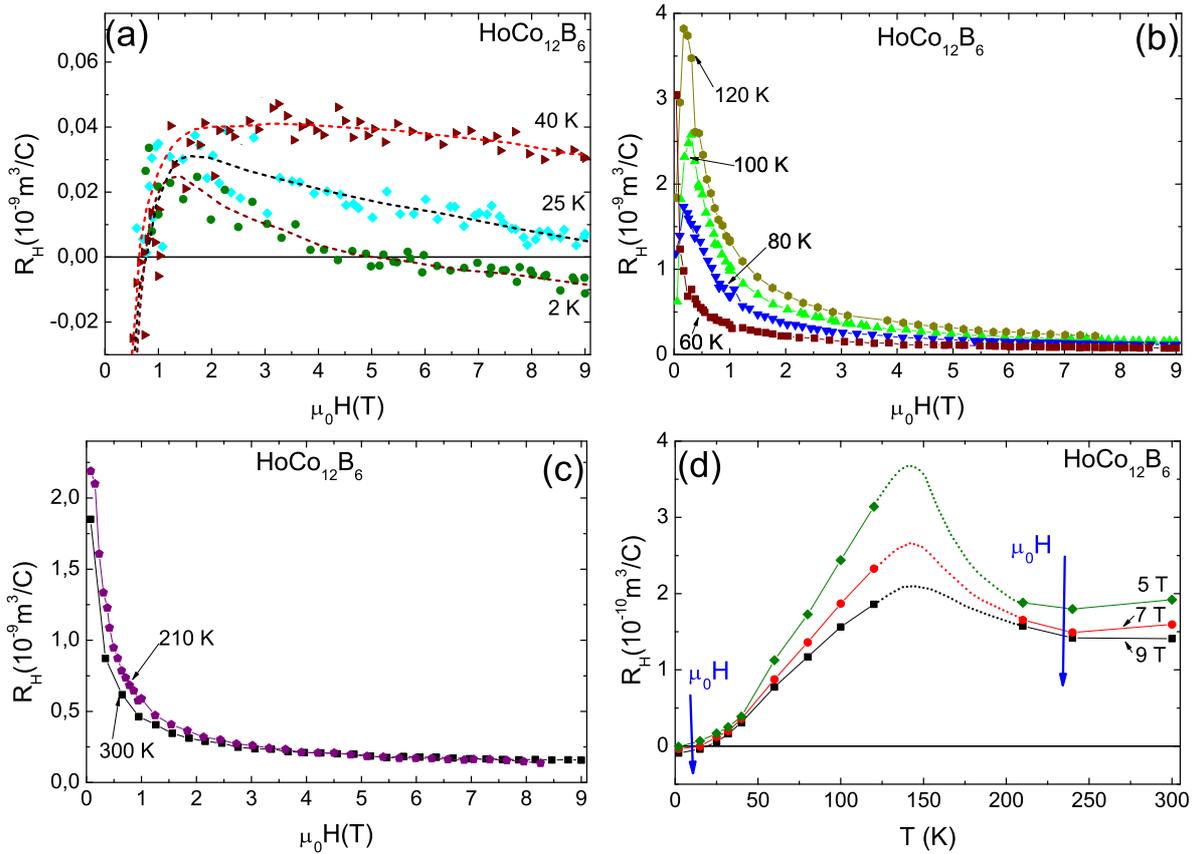


Figura 5.44: Curvas representativas do coeficiente de Hall total em função do campo magnético aplicado no composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ em várias temperaturas: (a) $2 \text{ K} \leq T \leq 40 \text{ K}$, (b) $60 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$ e (c) $210 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. (d) Comportamento de R_H em função da temperatura para três campos aplicados ($\mu_0 H = 5, 7$ e 9 T).

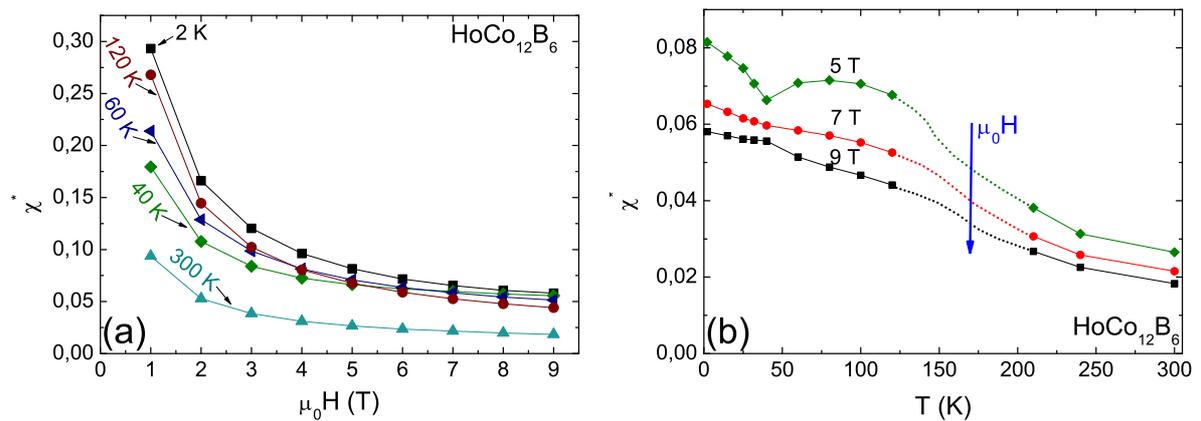


Figura 5.45: (a) Comportamento da susceptibilidade magnética efetiva em função do campo aplicado para cinco temperaturas ($T = 2, 40, 60, 120, 300 \text{ K}$). (b) comportamento de χ^* versus T para três campos aplicados ($\mu_0 H = 5, 7$ e 9 T). A susceptibilidade efetiva (χ^*) foi determinada a partir das medidas de M versus H realizadas pelo Dr. Diop (ver apêndice D).

5.5.3.3 Obtenção do Coeficiente de Hall Ordinário

Para estimar a contribuição de Lorentz para o efeito Hall, construiu-se as curvas de R_H versus χ^* para diferentes isotermas, conforme é apresentado nas figuras (5.46)(a)-(c). Nestas curvas, tenta-se ajustar a expressão (5.17) aos pontos experimentais, tal como feito para os demais compostos de boreto de cobalto.

No regime de baixas temperaturas (figura (5.46)(a)), ocorre desvios da linearidade nas curvas R_H versus χ^* em altos campos aplicados (pequenos χ^*). Este desvio deve-se ao processo de rearranjo da estrutura magnética comentado anteriormente. As extrapolações sugerem que o termo de Lorentz, torna-se muito pequeno em $T \approx T_{Comp}$.

Entre $T = 60$ K e $T = 120$ K, os ajustes convergem para valores negativos para o coeficiente de Hall ordinário, indicando que nessa faixa de temperaturas a condutividade é dominada por elétrons (figura (5.46)(b)). Em temperaturas acima de T_C , a condutividade é dominada por lacunas, conforme mostra a figura (5.46)(c).

A figura (5.46)(d) mostra a curva de R_H em função de χ^* para três campos magnéticos

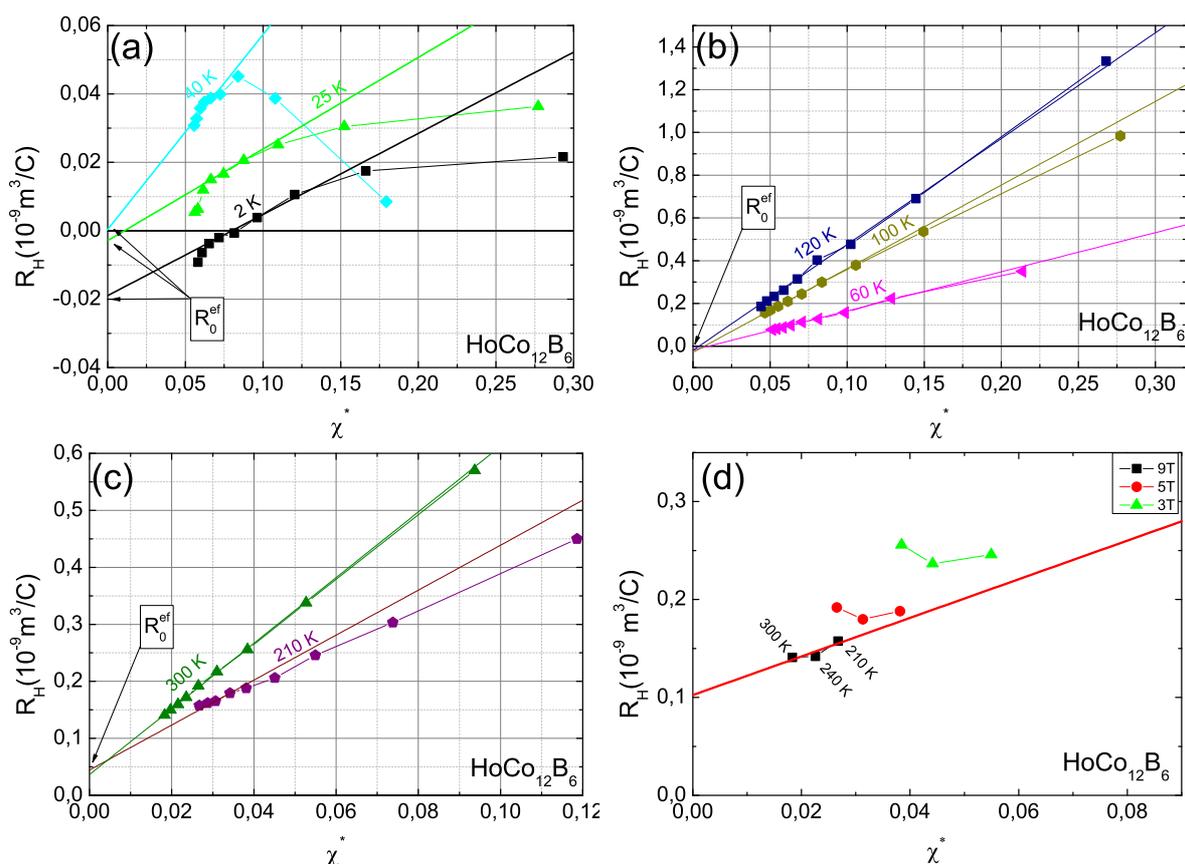


Figura 5.46: (a) Coeficiente Hall (R_H) em função de χ para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ em diferentes isotermas no regime de: baixas temperaturas (2 K - 40 K); (b) temperaturas intermediárias (60 K - 120 K) e (c) altas temperaturas (210 K - 300 K). (d) Coeficiente Hall (R_H) em função de χ para três campos magnéticos aplicados igual à $\mu_0 H = 3, 5$ e 9 T.

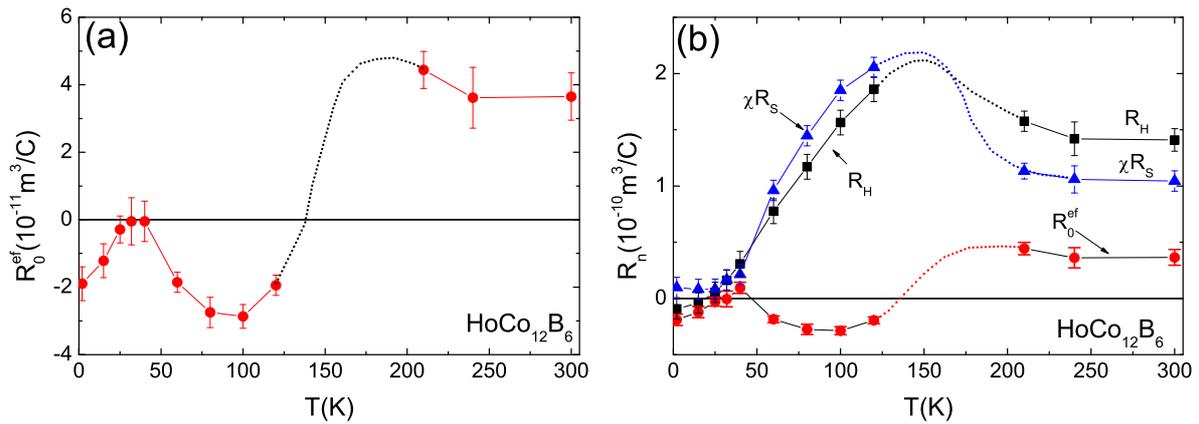


Figura 5.47: (a) Coeficiente Hall ordinário efetivo (R_0^{ef}) em função da temperatura para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$. (b) Comportamento de R_H , R_0^{ef} e χ^*R_S em função da temperatura para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$.

fixos, na fase paramagnética. Este resultado sugere que o coeficiente de Hall ordinário extrapola para um valor constante em altas temperaturas cuja magnitude é consistente com as estimativas da figura (5.46)(c)

Os resultados para o coeficiente de Hall ordinário R_0^{ef} , obtidos dos ajustes realizados nas figuras (5.46)(a)-(c) são mostrados na figura (5.47)(a). Em altas temperaturas a condução elétrica é dominada por lacunas e para a faixa de temperaturas entre T_{Comp} e T_C ocorre uma inversão no sinal do efeito Hall ordinário indicando que os portadores dominantes possam ser do tipo elétrons no regime de baixas temperaturas. Ressalta-se a forte semelhança entre os resultados para R_0^{ef} versus T dos sistemas $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ (5.33) e $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ e o forte decréscimo de R_0^{ef} em $T \approx T_{Comp}$.

5.5.3.4 Obtenção do Coeficiente de Hall Anômalo

A comparação entre as contribuições ordinária e anômala ao coeficiente de Hall total é mostrada na figura (5.47)(b). Dessa figura, percebe-se que o efeito Hall é dominado pelo termo anômalo para temperaturas superiores à T_{Comp} . Porém, para $T < T_{Comp}$ o termo de Lorentz domina, sendo inclusive, o responsável pela inversão de sinal observada em R_H .

A contribuição extraordinária envolve a multiplicação de dois termos: R_S e χ^* . Seguindo o procedimento anteriormente adotado, determina-se R_S a partir dos resultados das figuras (5.47)(b) e (5.45)(b). A figura (5.48)(a) mostra a dependência de R_S com a temperatura em três campos distintos. Nota-se que, diferentemente do que ocorre nos demais compostos de boreto de cobalto estudados, R_S não tende à um valor constante na região paramagnética. Isso provavelmente ocorre devido aos efeitos da contribuição magnética que se estende até altas temperaturas, como visto anteriormente na seção 5.2.3, onde se discutiu os resultados de resistividade elétrica. Percebe-se também um

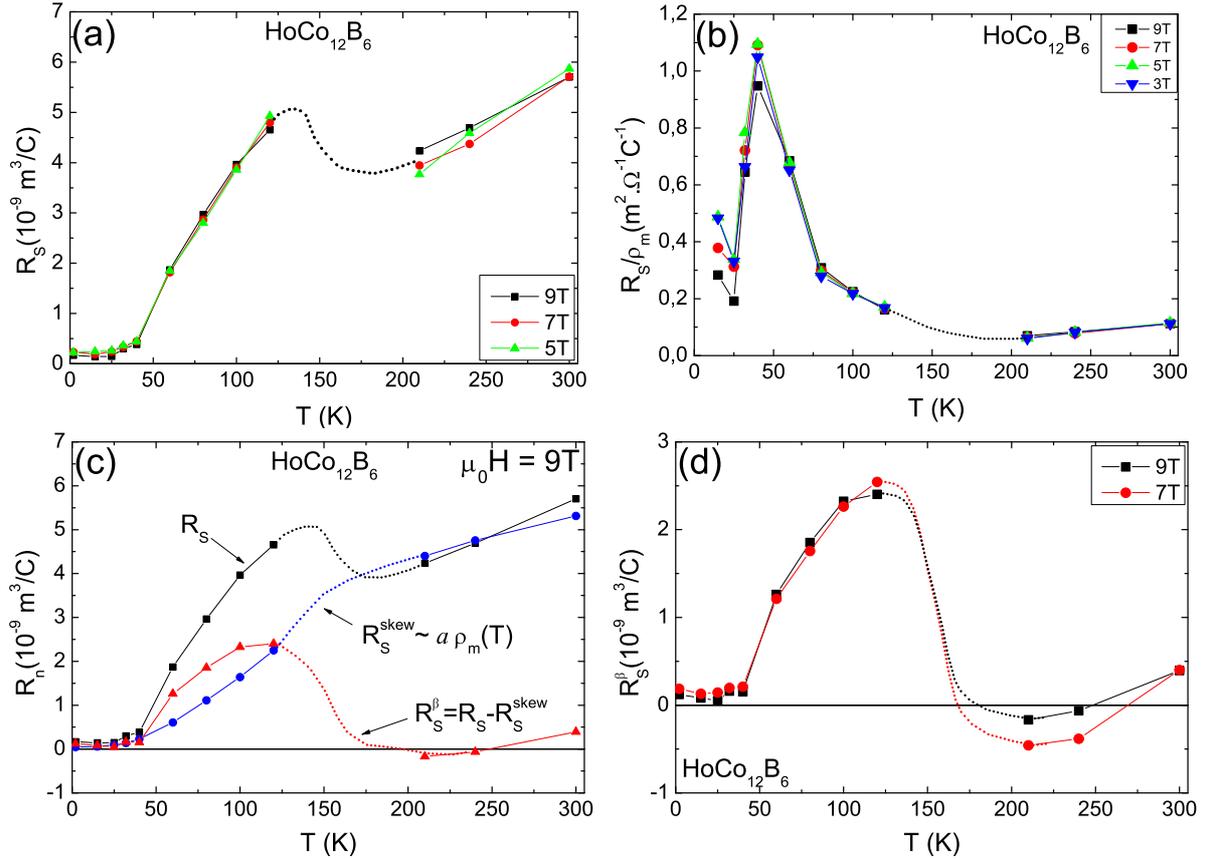


Figura 5.48: (a) Comportamento do coeficiente Hall anômalo (R_S) em função da temperatura para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$. (b) Comportamento de R_S/ρ_m em função da temperatura. (c) Comportamento do: coeficiente Hall anômalo (R_S); estimativa teórica da contribuição skew-scattering (R_{sk}) e R_S^β definido como diferença entre R_S e R_S^β . (d) Estimativa da contribuição R_S^β ao efeito Hall em função da temperatura.

valor máximo para R_S nas proximidades de T_C . Na faixa intermediária de temperaturas ($T_{Comp} < T < T_C$), R_S diminui de intensidade rapidamente quando a temperatura é decrescida. Para temperaturas inferiores à T_{Comp} , R_S é muito pequeno, praticamente nulo dentro da precisão da medida.

Constrói-se, então, um gráfico de R_S dividido por ρ_m (figura 5.48)(b)) para estimar a contribuição de termo de skew scattering no regime de altas temperaturas. Fazendo: $R_S^{\text{skew}} \approx a \rho_m(T)$ em altas temperaturas, obtém-se que $a = 0,11 \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{C}^{-1}$. Como anteriormente, estima-se a contribuição deste mecanismo para R_S em todo o intervalo de temperaturas estudado. Isto está mostrado na figura (5.48)(c). Esta figura também inclui o R_S total. Assim, por subtração determina-se o termo R_S^β ($R_S^\beta = R_S - R_S^{\text{skew}}$).

Associa-se R_S^β , como nos casos anteriores, a uma contribuição quiral ao efeito Hall. Essa suposição é feita baseada na presença de frustração observada nas medidas de magnetização e no aumento da entropia magnética, ambas ocorrendo na mesma faixa de temperaturas em que a contribuição quiral está presente.

É importante ressaltar a semelhança qualitativa observada em R_S^β nos três sistemas estudados, conforme se constata a partir da comparação dos resultados mostrados nas figuras (5.35)(b) (para o $YCo_{12}B_6$), (5.42)(d) (para o $GdCo_{12}B_6$) e (5.48)(d) (para o composto $HoCo_{12}B_6$). Esta consistência indica que a análise efetuada para separação das contribuições ordinária e anômala ao efeito Hall nestes compostos é fidedigna.

5.6 Impedanciometria nos Boretos de Cobalto

5.6.1 Composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$

Nas figuras (5.49) são apresentados os resultados das medidas de impedância, Z , em função da temperatura para várias frequências no composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. Os dados obtidos com a mais baixa frequência aplicada, $f = 37 \text{ Hz}$, são apresentados na figura (5.49)(a), e correspondem à medida R_{DC} . Nesta frequência, a impedância é totalmente dominada pela contribuição resistiva.

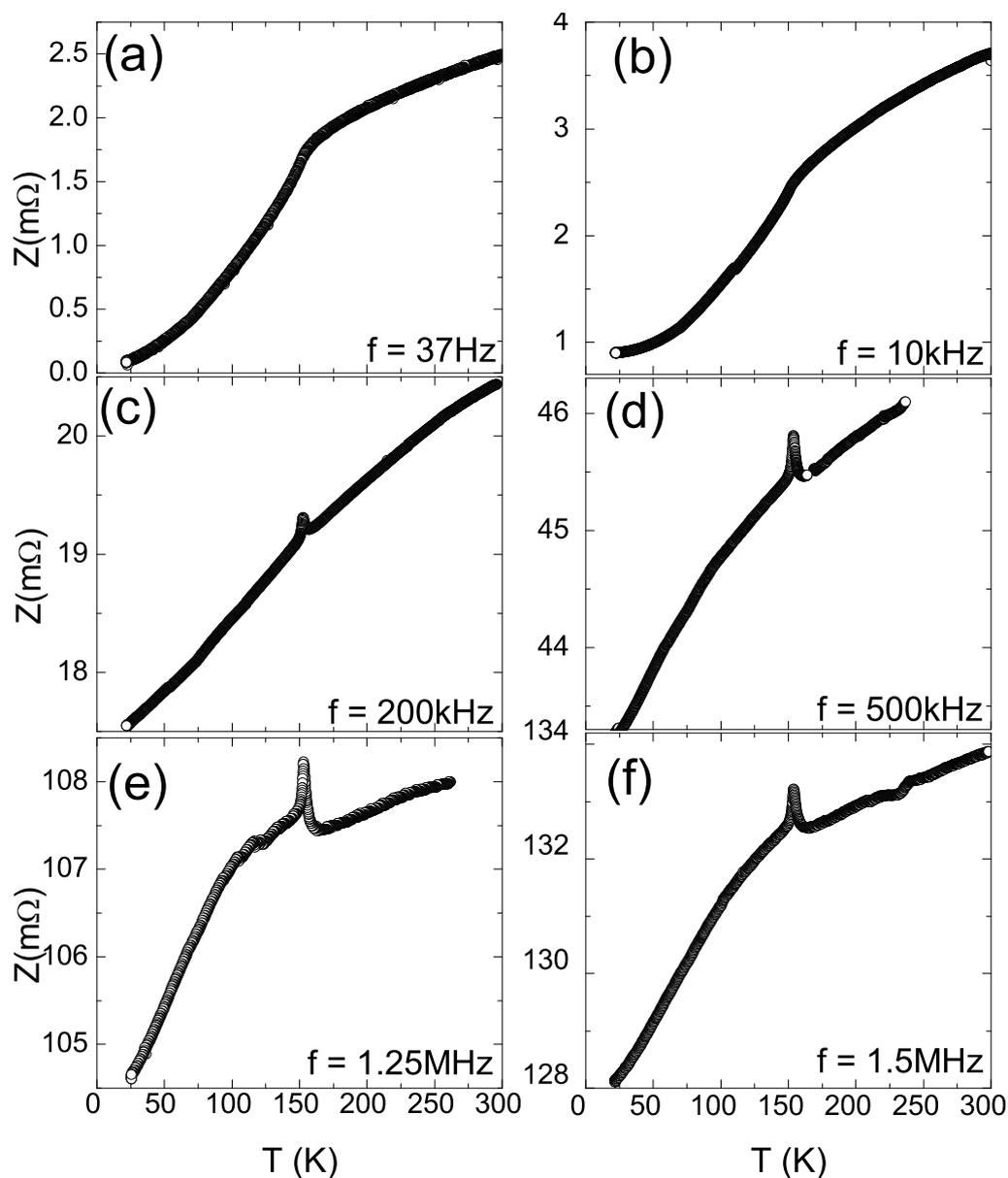


Figura 5.49: Impedância elétrica em função da temperatura para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ em diversas frequências: (a) 37 Hz, (b) 10 kHz, (c) 200 kHz, (d) 500 kHz, (e) 1,25 MHz e (f) 1,5 MHz.

Conforme a frequência da corrente de sonda é aumentada, duas mudanças são observadas (figuras (5.49)(a)-(f)) nas curvas de Z versus T : (i) a inversão da curvatura na região magneticamente ordenada e (ii) o aparecimento de um pico na impedância em temperatura nas proximidades de T_C . Estes efeitos causados pela variação da frequência estão intimamente ligados ao comportamento da permeabilidade magnética inicial. Em particular, o pico nas proximidades de T_C se deve ao efeito Hopkinson, discutido na seção 5.1.1.

Como visto na seção 5.1.1, a magnetização em função da temperatura, no regime de baixos campos aplicados (figuras (5.1)(a) e (b)), no composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ apresenta um pico intenso logo abaixo de T_C que também está associado ao efeito Hopkinson (ver tabela (5.3)). Entretanto, como mostrado nas figuras (5.49) na impedância, a anomalia Hopkinson se torna observável apenas em frequências iguais ou superiores a $f = 200$ kHz. O aparente contraste entre as medidas magnéticas e de impedância elétrica pode ser um indicativo de que uma distinção fundamental existe entre a permeabilidade longitudinal, determinada a partir das medidas do momento magnético, e a permeabilidade circunferencial, associada ao campo de Oersted nas medidas de impedância.

Para se definir a região do limite de altas frequências para a impedância, constrói-se a figura (5.50). Nesta figura, mostra-se a amplitude da variação da impedância no pico de Hopkinson ($\Delta Z(T_{pico})$) em função da frequência. A quantidade ΔZ é definida como sendo o salto da impedância em relação o seu valor na fase paramagnética de altas temperaturas. A partir do valor de ($\Delta Z(T = T_{pico})$), pode-se estimar a magnitude da permeabilidade na posição do pico de Hopkinson, a partir do limite de altas frequências ($a/\delta \rightarrow \infty$) para Z (equação (1.72)), ou seja,

$$|Z| = \frac{aR_{DC}}{2} \left(\frac{2\pi\mu\mu_0 f}{\rho} \right)^{1/2}. \quad (5.19)$$

A reta tracejada na figura (5.50)(a) mostra o ajuste feito no regime de mais altas frequências medidas. Neste regime, ΔZ é proporcional à $f^{1/2}$ para frequências acima de 1 MHz, como previsto na expressão (5.19).

Assumindo válida a expressão (5.19), deriva-se

$$\mu(T_{pico}) = \left\{ \frac{2\Delta Z(T_{pico})}{aR_{DC}(T_{pico})} \sqrt{\frac{\rho}{2\pi\mu_0 f}} + 1 \right\}^2, \quad (5.20)$$

onde, considera-se $\mu \approx 1$ para o estado paramagnético [77]. A partir da expressão (5.20) e dos dados das medidas de R_{DC} , ρ e ΔZ estima-se $\mu(T \approx T_{pico}) \approx 3,3$ para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. Este valor para a permeabilidade magnética é próximo ao valor estimado das medidas magnéticas ($\mu^M \approx 2,3$). O baixo valor para μ não é surpreendente já que a estimativa para o momento magnético do Co no composto [60][59] é 7 vezes menor do que

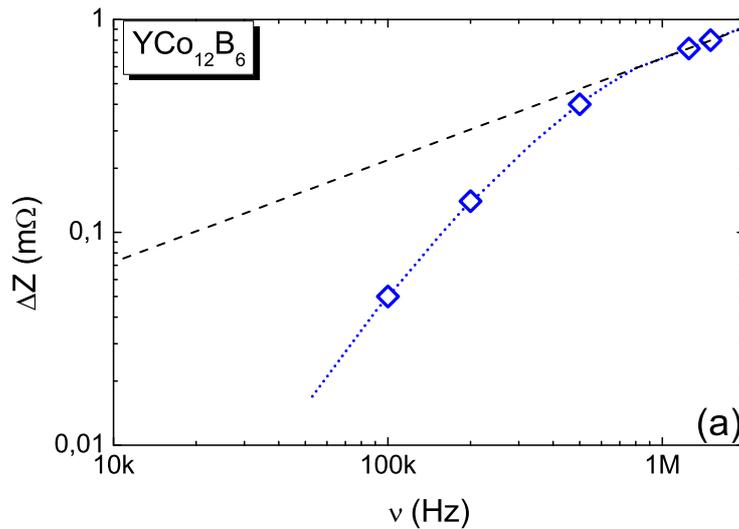


Figura 5.50: Gráfico log-log para a amplitude da variação da impedância no pico Hopkinson ($\Delta Z(T_{pico})$) em função da frequência para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$.

o encontrado para o Co puro (bulk) [78].

5.6.2 Composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$

Nas figuras 5.51(a)-(f) são apresentadas as medidas de impedância elétrica para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$.

A figura 5.51(a) mostra o resultado obtido em baixa frequência $f = 37$ Hz. Esta medida corresponde à resistência $R_{DC}(T)$. No regime de baixas frequências ($f \leq 10$ kHz) não há nenhuma alteração significativa na variação de Z em função da temperatura nas proximidades de T_{Comp} . Porém, uma marcada mudança na pendente da impedância em função da temperatura é observada em T_{Comp} no regime de frequências maiores que $f = 10$ kHz. Em $f \gtrsim 200$ kHz, uma clara e marcante mudança na taxa de variação de Z em função de T ocorre exatamente em T_{Comp} , como pode ser visto nas figuras (5.51)(c)-(f).

Assim como no $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, há um pico Hopkinson em $T_{pico} = 156$ K nas proximidades de T_C (ver tabela (5.3)) nas medidas de impedância no $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. Porém, esse pico é mais intenso e, no presente caso, tem formato do tipo lambda, tornando-se proeminente em $f \geq 10$ kHz, conforme mostra a figura (5.51).

A figura (5.52) mostra o gráfico log-log da quantidade $\Delta Z(T_{pico})$, definida anteriormente, em função da frequência. A reta tracejada é o ajuste linear para frequências iguais ou superiores a 100 kHz. Isso significa que, no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$, o regime de altas frequências é alcançado em frequências inferiores ao caso do $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, praticamente por uma ordem de grandeza. Esse resultado é um indicativo de que as paredes de domínio se movem mais facilmente no $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ do que no $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. A menor resistividade residual

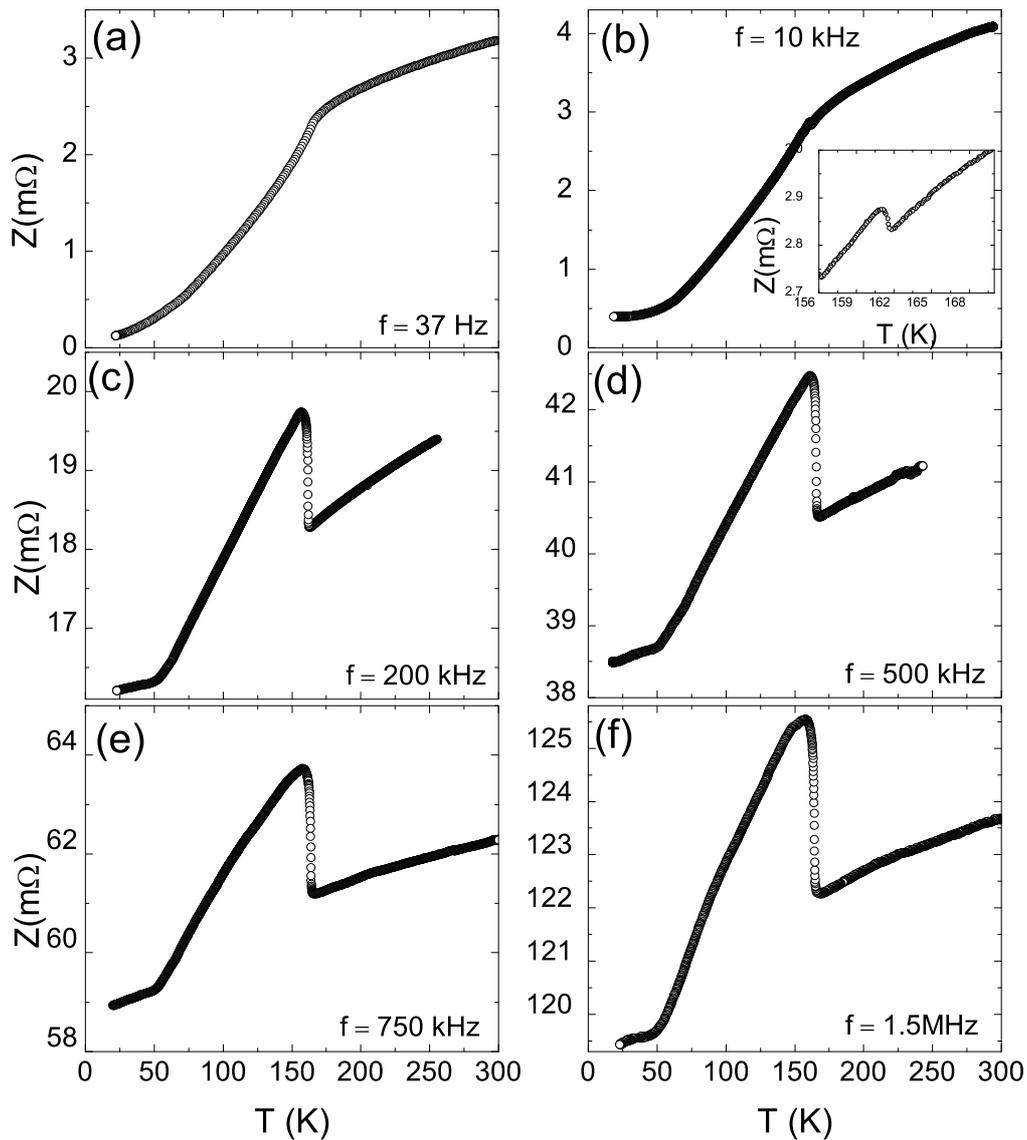


Figura 5.51: Impedância elétrica em função da temperatura para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ em diversas frequências: (a) 37 Hz, (b) 10 kHz, (c) 200 kHz, (d) 500 kHz, (e) 750 kHz e (f) 1,5 MHz.

no $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ é também um indicativo no mesmo sentido. Possivelmente, a menor concentração da fase minoritária Co_2B no $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ não promova alterações significativas na dinâmica da magnetização neste sistema em comparação ao $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$.

Utilizando a expressão (5.20), encontra-se que o valor de pico de Hopkinson da permeabilidade magnética na temperatura $\mu(T_{\text{pico}}^Z) \approx 6$, praticamente o mesmo valor estimado pelas medidas magnéticas ($\mu^M \approx 6$) (ver tabela (5.3)).

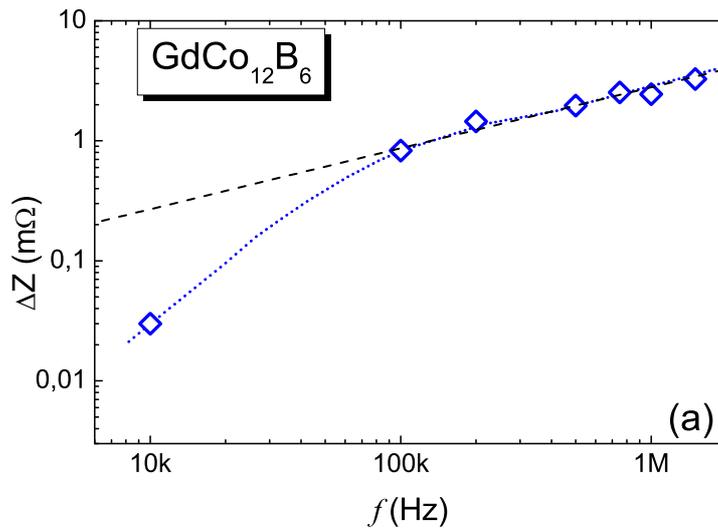


Figura 5.52: Gráfico log-log para a variação da impedância no pico Hopkinson, $(\Delta Z)(T_{pico})$, em função da frequência para o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$.

5.6.3 Composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$

Os resultados das medidas de impedância elétrica no composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ são apresentados nas figuras (5.53)(a)-(f). Em $f \leq 1$ kHz a contribuição resistiva é dominante, como pode ser visto nas figuras (5.53)(a) e (b). Para frequências iguais e/ou superiores a 250 kHz aparece um pico em torno de T_C ($T_{pico}^Z \approx 147$ K), associado ao efeito Hopkinson, o qual aumenta de intensidade com o aumento da frequência (figuras (5.53)(c)-(f)). Na faixa de altas frequências ($f > 250$ kHz) (figura (5.53)(c)), observa-se uma estrutura anômala que se estende por uma larga faixa de temperaturas, entre 70 K e 100 K, aproximadamente. Dentro deste intervalo de temperaturas ocorre transição de reorientação de spin caracterizada por uma reorganização da estrutura magnética ($T_{SR} \approx 81$ K), como visto anteriormente na seção 5.1.3.

A figura (5.54) apresenta a variação $\Delta Z(T_{pico})$, causada pelo aumento da permeabilidade magnética, em função da frequência. Verifica-se, desta figura, que o sistema tende ao limite de altas frequências ($a/\delta \rightarrow \infty$) para $f \geq 500$ kHz. Entretanto, a amplitude de ΔZ é menor do que nos demais compostos estudados. Esse resultado sugere que a presença da fase minoritária de Co_2B desempenha um papel importante na dinâmica da magnetização neste composto, visto que este apresenta maior concentração da fase de Co_2B .

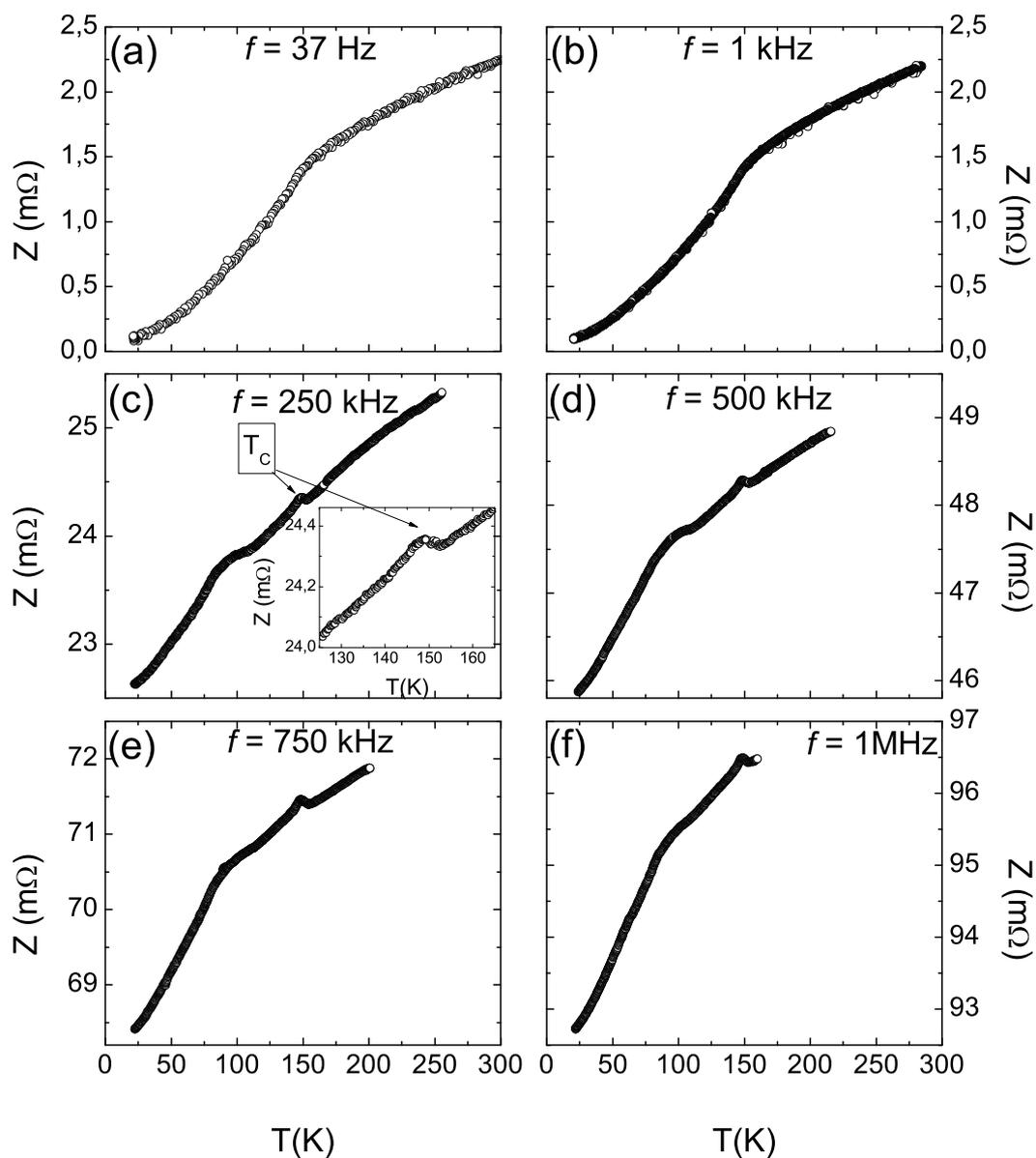


Figura 5.53: Impedância elétrica em função da temperatura para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ em diversas frequências: (a) 37 Hz, (b) 1 kHz, (c) 250 kHz, (d) 500 kHz, (e) 750 kHz e (f) 1 MHz.

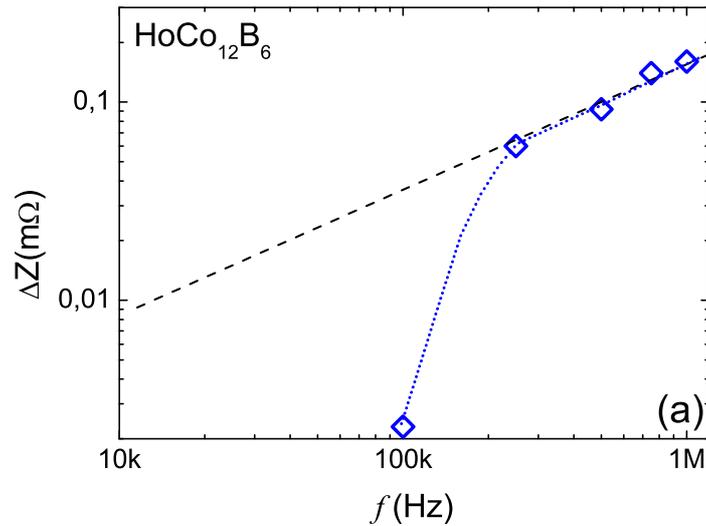


Figura 5.54: Gráfico log-log para a variação da impedância no pico Hopkinson (ΔZ) em função da frequência para o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$. A reta tracejada é o ajuste linear aos pontos experimentais no regime de altas frequências.

5.6.4 Sumário das Medidas de Impedância

A tabela (5.3) mostra os valores para a permeabilidade magnética obtidos pela técnica de impedanciometria e pela magnetização em baixos campos ($H = 10 \text{ Oe}$) para todos os compostos estudados. Percebe-se que no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ os valores encontrados para μ em ambas técnicas é muito semelhante. Porém, no caso dos compostos $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ há uma diferença nos valores de μ entre as técnicas experimentais. Provavelmente a discrepância dos valores de μ entre as diferentes técnicas experimentais nestes dois últimos compostos está relacionada a presença da fase de Co_2B . Das medidas de magnetização em função da temperatura, mostradas na seção (5.1), verificou-se que o composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ (figuras (5.3)) apresenta a menor concentração da fase minoritária de Co_2B e o composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ (figuras (5.5)) uma presença maior de Co_2B . Sendo assim, nota-se também da tabela (5.3), que a discrepância entre os valores de μ^M e $\mu^{\Delta Z}$ aumenta com a concentração da fase minoritária Co_2B .

Outros parâmetros obtidos das medidas de resistividade, calor específico e magnetização estão mostrados na tabela (5.1).

Tabela 5.3: Diversos parâmetros para os compostos $RCo_{12}B_6$ ($R = Y, Gd$ e Ho). Permeabilidade magnética ($\mu^{\Delta Z}$), resistência medida em $f = 37$ Hz (R_{DC}) e temperatura em que ocorre o pico em Z devido ao efeito Hopkinson (T_{pico}^Z) obtidos das medidas de impedância elétrica. A susceptibilidade (χ), permeabilidade (μ^M) magnéticas e temperatura de pico na dM/dT (T_{pico}^M) foram determinadas das experiência de magnetização em baixos campo ($H = 10$ Oe). A temperatura crítica (T_C^ρ), a resistividade (ρ) e a temperatura de pico na $d\rho/dT$ (T_{pico}^ρ) foram extraídos das medidas de resistividade elétrica. Os critérios para a determinação experimental dos parâmetros da magnetização e resistividade estão discutidos nas seções 5.1 e 5.2.

$RCo_{12}B_6$				
Parâmetro \ R	Y	Gd	Ho	Critério
Impedância				
$\mu^{\Delta Z}$	3,3(0,2)	6,0(0,3)	1,1(0,1)	$Z(T, f)$
T_{pico}^Z (K)	152(1)	156(1)	147(1)	$Z(T, f)$
R_{DC} (T_{pico}) (m Ω)	1,71	2,06	1,38	$Z(f = 37$ Hz)
Magnetização				
χ	1,25	5	1,2	$M(T, H = 10$ Oe)
$\mu^M = 1 + \chi$	2,25	6	2,2	$M(T, H = 10$ Oe)
T_{pico}^M (K)	149,5(0,7)	162,0(0,5)	144,5(0,5)	dM/dT
Resistividade				
T_{pico}^ρ (K)	148,5(1,3)	160,5(1)	143,5(1,5)	$d\rho/dT$
ρ (T_{pico}^Z) ($\mu\Omega.m$)	9,32(0,05)	0,47(0,05)	0,28(0,05)	ρ

Considerações Finais

Neste trabalho, foi realizado um estudo experimental das propriedades de magneto-transporte em dois sistemas: no ferropnictídeo BaFe_2As_2 dopado com Mn e nos boretos de cobalto $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho). O ferropnictídeo BaFe_2As_2 , pertencente à família 122, apresenta um antiferromagnetismo de banda do tipo Onda de Densidade de Spin (SDW - Spin Density Wave). Uma transição estrutural, que ocorre concomitantemente com o ordenamento magnético, também é observada. O sistema cristaliza em uma fase tetragonal de alta temperatura que transita para uma fase ortorrômbica em baixa temperatura. A substituição de Fe por Mn suprime completamente a transição estrutural e define a temperatura de ordenamento magnético quando o percentual de Mn no sistema atinge 10 %. Para concentrações maiores que 10 % Mn, a fase do tipo SDW emerge novamente, porém o sistema permanece com a estrutura cristalina tetragonal. Os compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ podem apresentar um ordenamento ferro ou ferrimagneto, dependendo do terra rara presente. Em ambos os casos foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, magnetorresistência e de efeito Hall, com especial atenção à contribuição anômala. Nos boretos de cobalto, complementou-se o estudo com medidas de magnetização, calor específico, efeito magnetocalórico e impedância elétrica. Os resultados de efeito Hall mostraram que, tanto nos compostos de ferropnictídeos quanto nos boretos de cobalto, o mecanismo de espalhamento assimétrico pelas excitações magnéticas está presente e que a contribuição de Lorentz é consideravelmente menor que o termo anômalo.

I - Ferropnictídeo BaFe_2As_2 Dopado com Mn

Foram realizadas experiências de resistividade elétrica, de magnetorresistência e de efeito Hall na série de compostos $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$, com $x = 0, 2,57, 5,16, 9,27$ e $14,7$ at % Mn. Das medidas de resistividade elétrica, verificou-se que um regime de hopping ocorre na faixa de temperaturas intermediárias e sua contribuição torna-se mais significativa na medida em que se adiciona Mn no composto. Além do mecanismo de hopping, identificou-se as contribuições resistivas de espalhamento por fônons e de desordem de spin. Esta última contribuição é importante sobretudo nas vizinhanças da transição de

fase magnética. Os pesos de cada mecanismo para a condutividade elétrica são fortemente influenciados pela concentração de impurezas magnéticas.

A presença de duas bandas de condução nos compostos é evidenciada nos resultados de magnetorresistência que é positiva em grandes regiões de temperatura. Nota-se também a presença do mecanismo de supressão da desordem de spin induzida pelo campo magnético aplicado.

As medidas de resistividade Hall mostraram que a contribuição Hall anômala está presente em todo o regime de temperaturas estudado. A forte correlação entre as propriedades magnéticas e a resistividade de Hall mostrada nesse trabalho é um resultado completamente novo, indicando que a contribuição anômala é forte e dominante no estado ordenado do sistema $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$. Em todas as amostras se observa uma dependência aproximadamente linear do coeficiente Hall total (R_H) com ρ em temperaturas inferiores a T_N . Sendo assim, foi possível identificar o mecanismo de *skew-scattering* [31] como a contribuição dominante ao efeito Hall anômalo nestes compostos. Verificou-se, também, que o mecanismo de espalhamento pelas impurezas magnéticas na série de compostos estudada apresenta um máximo em $x = 5,16$ at % Mn. Os efeitos da condução de duas bandas também são observados nas medidas de resistividade Hall, principalmente na fase de alta temperatura.

II - Boretos de Cobalto $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($R = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho)

II.a) Magnetização

O composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ apresenta um comportamento do tipo ferromagnético, com $T_C \sim 148$ K. A magnetização em baixos campos, sugere a presença de *canting* na sub-rede de Co. Isto dá origem à frustração magnética no regime intermediário de temperaturas. Em baixa temperaturas e baixos campos, os resultados dão indícios da existência de uma nova ordem magnética, do tipo predominantemente antiferromagnética.

A substituição do terra rara não afeta significativamente a temperatura de transição magnética nos demais compostos estudado, $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ ($T_C \sim 163$ K) e $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ ($T_C \sim 144$ K). Porém, um ordenamento do tipo ferrimagnético se estabelece nesses sistemas. A magnetização apresenta uma temperatura de compensação em torno de $T_{Comp} \sim 50$ K e $T_{Comp} \sim 44$ K para os compostos $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ e $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$, respectivamente. Efeitos de frustração magnética oriunda da sub-rede de Co também são percebidos nestes compostos.

II.b) Resistividade Elétrica

Os resultados de transporte elétrico nos sistemas $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ indicam que a condução nestes compostos é polarizada em spin. Evidencia de transporte por bandas de elétrons e lacunas também são observados.

Em baixas temperaturas ($T < 12$ K), a resistividade elétrica ideal do composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ mostra uma dependência com a temperatura do tipo $\rho_i \sim T^3$. Este resultado sugere que, nesse regime, o termo de mistura de spins, $\rho_{\uparrow\downarrow}$, domina o comportamento resistivo. Embora não se tenha observado o mesmo comportamento nos demais compostos estudados ($R = \text{Y}$ e Ho), é provável que o comportamento anômalo verificado na contribuição magnética, explicitado na análise de $d\rho_m/dT$ em baixas temperaturas, seja o resultado da soma da contribuição de supressão da desordem de spin (ρ_m) e do termo de mistura de spin ($\rho_{\uparrow\downarrow}$). O mecanismo de mistura de spins e o termo de desordem de spins são dominantes na resistividade no regime de baixas temperaturas. Os efeitos da interação elétron-fônon, proporcional a T^5 , começam a ser percebidos somente em mais altas temperaturas ($20 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$).

No regime intermediário de temperaturas, observa-se que a resistividade devido à supressão da desordem de spin e a resistividade devido à interação elétron-fônon apresentam a mesma ordem de grandeza em todos os compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($R = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho).

Em altas temperaturas ($T \gtrsim 300$ K), observa-se um comportamento linear da resistividade elétrica em todas as amostras da série de composto $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$. Esse resultado sugere que o termo que descreve a interação elétron-fônon atinge o limite de altas temperaturas no sistema $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$. Os efeitos de flutuações magnéticas se estendem até 100 K acima do T_C em todos os compostos estudados.

II.c) Calor Específico

Dos dados das experiências de calor específico nos compostos $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ e $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$, no regime de baixas temperaturas, obteve-se uma estimativa da contribuição eletrônica (γ) e da fônons (β) ao calor específico. Da estimativa de γ_{exp} , determinou-se o valor da massa efetiva de $m^* \approx 5 m_e$ para Co^{+1} (ou $m^* \approx 3 m_e$ para Co^{+2}). O composto Ho apresenta uma forte contribuição do efeito Schottky ao calor específico em baixas temperaturas.

II.d) Efeito Magnetocalórico

A análise dos resultados de efeito magnetocalórico, associado com as medidas de calor específico, permitiram avaliar a evolução da entropia magnética (ΔS) em uma larga faixa de temperaturas. Verificou-se diminuição de ΔS em torno da temperatura de transição magnética em todos os compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ estudados. A variação da entropia nas proximidades de T_C é maior no composto com $R = \text{Y}$. Nos casos do Gd e Ho , ocorre um aumento da entropia magnética no intervalo de temperaturas entre T_C e T_{Comp} , possivelmente devido à presença de frustração neste sistemas. Em baixas temperaturas, esses compostos apresentam um diminuição abrupta da entropia magnética, sinalizando o aumento da ordem magnética em acordo com as observações na magnetização. A origem dessa ordem não é clara, mas é possível que esteja ligada à supressão do *canting* na

sub-rede de Co.

II.e) Magnetorresistência - MR

No estudo da magnetorresistência no regime de baixas temperaturas ($T \lesssim 50$ K), foi possível identificar de duas contribuições de sinais opostos nos compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$. Uma contribuição negativa relacionada a supressão da desordem de spin (ρ_m) induzida pelo campo aplicado e outra positiva e linear, provavelmente associada ao termo de mistura de spin ($\rho_{\uparrow\downarrow}$). Em temperaturas superiores a 50 K, a contribuição de supressão da desordem de spin domina a MR.

O elemento terra rara presente no sistema $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ influencia fortemente os pesos das contribuições positiva e negativa para a MR, no regime de baixas temperaturas.

Da análise dos resultados de magnetorresistência no $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$, identificou-se a presença de corrente polarizada em spin, com uma polarização aproximadamente igual a $\xi = 0,3$ ($\xi \equiv \rho_{\downarrow}/\rho_{\uparrow}$). Esse valor é muito próximo do encontrado com a análise da anisotropia espontânea da resistividade.

A MR em função da temperatura mostra um comportamento consistente com a magnetização em baixos campos para todos os compostos.

II.f) Anisotropia Espontânea da Resistividade - (AER)

No estudo da anisotropia espontânea da resistividade (AER), foi possível confirmar a presença de condução dependente de spin ($\alpha = 1,9$ e $0,25$ para os compostos $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ e $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$, respectivamente). Verificou-se que a polarização em spin da corrente nos sistemas $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ é fortemente dependente do terra rara presente. O estudo da anisotropia espontânea da resistividade mostrou que esta propriedade apresenta correlações com as medidas magnéticas de baixo campo.

II.g) Anisotropia da Magnetorresistência - (AMR)

A anisotropia da magnetorresistência (AMR) revelou-se mais forte em temperaturas logo abaixo de 50 K e em torno de T_C , tanto para o $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ quanto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. Tal comportamento é similar ao observado na magnetização. Na fase paramagnética a AMR é praticamente nula.

II.h) Efeito Hall

As experiências de efeito Hall foram realizadas na faixa de temperaturas entre 2 K e 300 K. A análise dos dados mostrou que as contribuições ordinária (R_0) e anômala (R_S) ao efeito Hall dependem fortemente da temperatura. Em todos os composto estudados, R_0 apresenta um comportamento peculiar em torno de 50 K. Nessa temperatura, os efeitos de *canting* começam a ser suprimidos. Com base nos resultados de magnetização, AER e AMR e de R_0 , sugere-se que, no regime de baixas temperaturas ($T \lesssim 50$ K), uma

modificação significativa ocorra na densidade de estados no nível de Fermi de elétrons do tipo d , provenientes dos íons de Co.

A análise do comportamento de coeficiente Hall anômalo mostrou que o mecanismo de skew-scattering está presente em todos os compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ estudados ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho). Além disso, percebeu-se a existência de uma segunda contribuição, que provavelmente está associada a frustração magnética. Associou-se, então, essa contribuição a um termo quiral. Essa contribuição quiral ocorre apenas no regime de temperaturas intermediárias ($50 \text{ K} \lesssim T \lesssim 150 \text{ K}$), onde os efeitos de *canting* na sub-rede de Co são proeminentes.

Os dados também revelaram que os coeficientes Hall R_H (medido), R_0 e R_S (estimados) diminuem de intensidade conforme se substitui o elemento terra rara na sequência Y-Gd-Ho.

II.i) Impedância:

Em todos os compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ foi observada a anomalia Hopkinson nas medidas de impedância em altas frequências. Verificou-se também os compostos $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ e $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ atingem o limite de altas frequências ($a/\delta \rightarrow \infty$) para a impedância (Z) em mais baixas frequências do que o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$. Esse resultado é um indicativo de que as das paredes de domínio se movimentam mais facilmente nos compostos em que $\text{R} = \text{Gd}$ e Ho do que quando $\text{R} = \text{Y}$. Essa suposição está de acordo com os resultados de resistividade, segundo os quais os compostos com $\text{R} = \text{Gd}$ e Ho apresentaram uma resistividade residual pequena.

As propriedades de magnetotransporte em ambos sistemas, BaFe_2As_2 dopado com Mn e $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho), apresentaram uma forte contribuição de excitações magnéticas nos resultados de efeito Hall e magnetorresistência. Em especial, a contribuição anômala ao efeito Hall mostrou-se dominante na região magneticamente ordenada em ambos sistemas. O mecanismo de skew-scattering é a principal contribuição à resistividade Hall e está associado ao aumento da desordem magnética nos sistemas estudados. Nos compostos $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$, essa desordem é originada pela introdução de Mn. Já nos compostos $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Ho), a desordem deve estar associada a complexa ordem magnética que se estabelece nesses sistemas. É muito provável que essa desordem esteja associada, em grande parte, a efeitos de *canting* relacionados à sub-rede de Co.

Apêndice A

Impedância Elétrica de um Condutor Metálico - Geometria Cilíndrica

Este apêndice tem como objetivo encontrar a expressão para impedância elétrica em um condutor metálico com geometria cilíndrica, apresentada na seção 1.4.4. Supondo um condutor com seção reta circular de raio “ a ” e comprimento “ l ” tendo o eixo axial alinhado na direção \hat{z} e submetido a um campo elétrico na mesma direção,

$$\vec{E}(r, t) = E(r)e^{i\omega t}\hat{z}. \quad (\text{A.1})$$

Partindo da equação diferencial 1.64

$$\nabla^2 \vec{E} - k^2 \vec{E} = 0, \quad (\text{A.2})$$

onde $k = (1 + i)\sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}}$ (equação 1.52) e usando o Laplaciano em coordenadas cilíndricas,

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (\text{A.3})$$

obtém-se

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \vec{E} - k^2 \vec{E} = 0. \quad (\text{A.4})$$

Realizando-se uma mudança de variável $u = kr$, tem-se para a parte espacial:

$$\frac{\partial^2 E(u)}{\partial u^2} + \frac{1}{u} \frac{\partial E(u)}{\partial u} + E(u) = 0. \quad (\text{A.5})$$

Comparando a expressão A.5 com a equação diferencial de Bessel:

$$\frac{\partial^2 R(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial R(x)}{\partial x} + \left(1 - \frac{n^2}{x^2} \right) R(x) = 0, \quad (n \geq 0). \quad (\text{A.6})$$

Verifica-se que a equação diferencial A.5 é um caso particular da equação diferencial

de Bessel (A.6) para $n = 0$, com solução espacial para o campo elétrico igual à:

$$E(u) = AY_0(u), \quad (\text{A.7})$$

onde A é uma constante arbitrária. A solução para \vec{E} é dada por:

$$\vec{E}(r, t) = AY_0(ka)e^{i\omega t}\hat{z}. \quad (\text{A.8})$$

Para determinar o campo magnético, aplica-se o rotacional do campo elétrico,

$$\nabla \times \vec{E} = \left(-\frac{\partial E(r)}{\partial r} \right) e^{i\omega t}\hat{\theta} = \left(-A\frac{\partial Y_0(kr)}{\partial r} \right) e^{i\omega t}\hat{\theta} \quad (\text{A.9})$$

e usando a forma de recorrência das funções de Bessel¹, encontra-se

$$\vec{B}(r, t) = -\frac{iAk}{\omega}Y_1(kr)e^{i\omega t}\hat{\theta}. \quad (\text{A.10})$$

A impedância elétrica é definida como:

$$Z = \frac{V}{I}. \quad (\text{A.11})$$

onde V é o potencial elétrico (definido como: $V = E(r)l$, com “ l ” sendo o comprimento do fio) e I é a corrente elétrica que flui pelo condutor. Usando a lei de Ampère, pode-se relacionar a corrente elétrica com a indução magnética,

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{l} = I = \frac{2\pi aB}{\mu}, \quad (\text{A.12})$$

onde a é o raio da seção circular do conduto.

Substituindo a definição de potencial elétrico e a equação A.12, escreve-se a impedância elétrica (A.11) como:

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{\mu E(r)l}{2\pi aB(r)} \quad (\text{A.13})$$

Substituindo os resultados obtidos para os campos elétricos (A.8) e indução magnética (A.10) com $r = a$ tem-se

$$Z = \frac{\mu AY_0(ka)l}{2\pi a(-iAk/\omega)Y_1(ka)} = i\frac{\mu\omega ka}{2\pi k^2 a^2} \frac{Y_0(ka)}{Y_1(ka)}, \quad (\text{A.14})$$

usando o resultado para a relação de dispersão para metais $k = i\mu\sigma\omega$ na expressão acima,

¹Forma de recorrência das funções de Bessel: $\frac{d}{dx}[x^{-n}Y_n(x)] = -x^{-n}Y_{n+1}(x)$

$$Z = \frac{1}{2}R_{DC}ka \frac{Y_0(ka)}{Y_1(ka)}, \quad (\text{A.15})$$

onde $R_{DC} = \frac{l}{\pi a^2 \sigma}$ é a resistência elétrica para frequência nula. Como $k = \frac{(1+i)}{\delta}$, a impedância apresenta uma componente real (resistência) e uma componente imaginária (reatância), ou seja, $Z = R + iX$.

Apêndice B

Efeito do Campo Desmagnetizante e Determinação dos Coeficientes de Hall Ordinário e Anômalo

Esta seção apresenta uma breve descrição do método de obtenção das contribuições ao efeito Hall devido à magnetização e à força de Lorentz. A análise das medidas de efeito Hall nos sistemas estudados neste trabalho está intimamente relacionada às medidas de magnetização. Para analisar o comportamento da magnetização nas medidas de efeito Hall de sistemas magnéticos, deve-se levar em conta os efeitos do campo desmagnetizante sobre a amostra. Tanto a forma da amostra quanto a orientação do campo magnético em relação aos seus eixos geométricos podem alterar consideravelmente o valor do campo magnético real por ela sentido. A relação entre o campo magnético aplicado H_A , o campo magnético real H e o campo desmagnetizante H_D pode ser expressa como [78]

$$H = H_A + H_D, \quad (\text{B.1})$$

onde $H_D = \eta M$, M é a magnetização e η é o fator desmagnetizante.

Como visto no capítulo 1 (expressão 1.26), a resistividade de Hall é definida fenomenologicamente como

$$\rho_{Hall} = R_0 B + R_S \mu_0 M, \quad (\text{B.2})$$

onde R_0 é o coeficiente de Hall ordinário, devido à força de Lorentz, e R_S é o coeficiente de Hall anômalo.

Para explicitar os efeitos do campo desmagnetizante faz-se necessário reescrever a equação acima em termos dos campos H e M , ou seja

$$\rho_{Hall} = \mu_0 R_0 (H + M) + R_S \mu_0 M. \quad (\text{B.3})$$

Substituindo a definição (B.1) em (B.2) obtém-se

$$\rho_{Hall} = \mu_0 R_0 [H_A + M(1 - \eta)] + R_S \mu_0 M. \quad (\text{B.4})$$

Dividindo-se (B.4) por $\mu_0 H_A$ resulta em

$$\frac{\rho_{Hall}}{\mu_0 H_A} = R_0 \left(1 + \frac{M(1 - \eta)}{H + \eta M} \right) + \frac{R_S M}{H + \eta M}. \quad (\text{B.5})$$

Experimentalmente, obtém-se a resistividade Hall medida, ρ_{Hall} , em função do campo magnético aplicado, que pode ser escrita como

$$\rho_{Hall} = R_H \mu_0 H_A, \quad (\text{B.6})$$

onde R_H é um coeficiente que depende da magnetização, de R_0 e de R_S . Substituindo-se a relação (B.6) em (B.5), obtém-se

$$R_H = R_0 \left(1 + \frac{M(1 - \eta)}{H + \eta M} \right) + \frac{R_S M}{H + \eta M}. \quad (\text{B.7})$$

Para as medidas de efeito Hall discutidas neste trabalho, considera-se que o efeito do campo desmagnetizante é máximo ($\eta \approx 1$). Portanto, a equação (B.7) torna-se

$$R_H = R_0 + R_S \left(\frac{M}{H + M} \right), \quad (\text{B.8})$$

ou

$$R_H = R_0 + \chi^* R_S, \quad (\text{B.9})$$

onde χ^* é a susceptibilidade efetiva na geometria Hall.

Apêndice C

Medidas Magnéticas e Elétricas do Composto $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$

Esta seção contém os resultados experimentais das medidas magnéticas e de resistividade elétrica extraídos do trabalho de Canfield e col [71]. A figura (C.1) mostra os resultados obtidos para uma larga faixa de concentrações de Mn no composto $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$.

Em especial, a figura (C.2) apresenta medidas de magnetização em função do campo

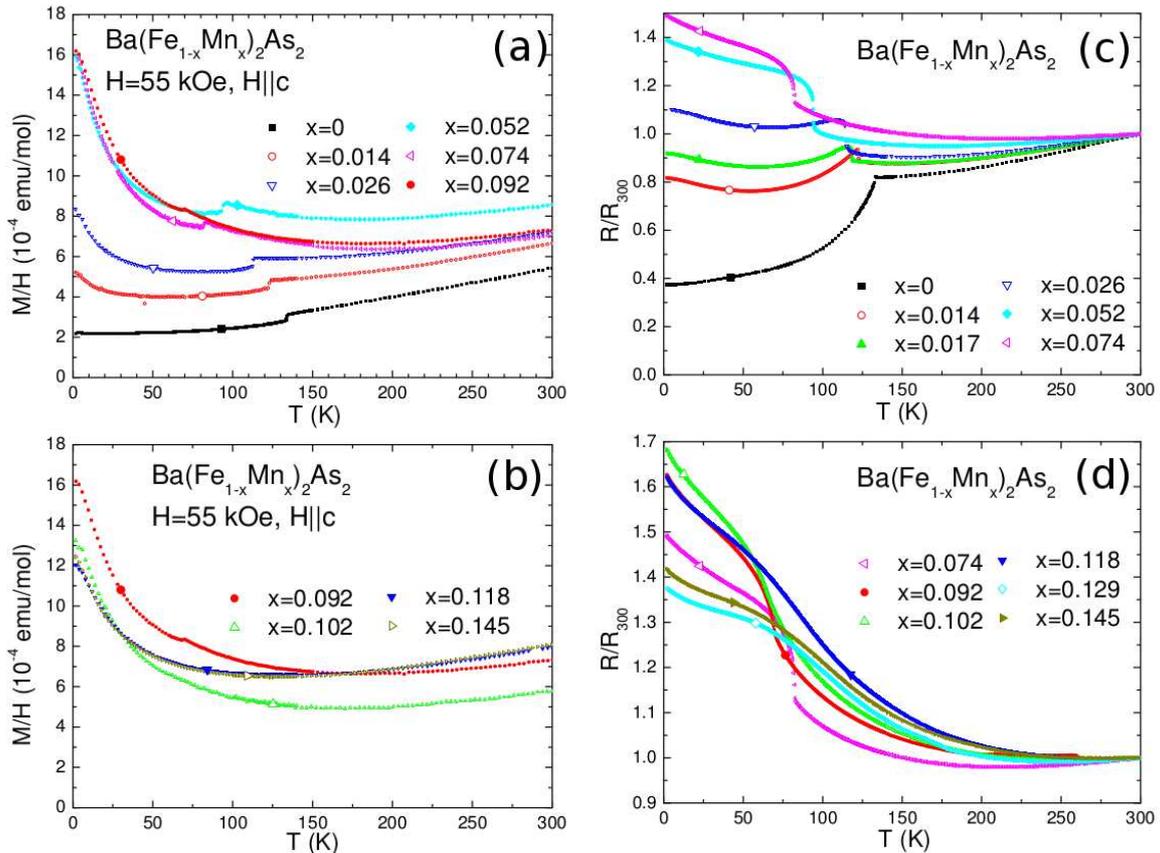


Figura C.1: (a) e (b) Susceptibilidade magnética em função da temperatura para os compostos $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0, 1,4, 2,6, 5,2, 7,4, 9,2, 10,2, 11,8$ e $14,5$ at % de Mn). (c) e (d) Resistência elétrica normalizada pela resistência em 300K com mais duas concentrações de Mn além das mostradas nos painéis (a) e (b) ($x=1,7$ e $12,9$ at % de Mn) [71].

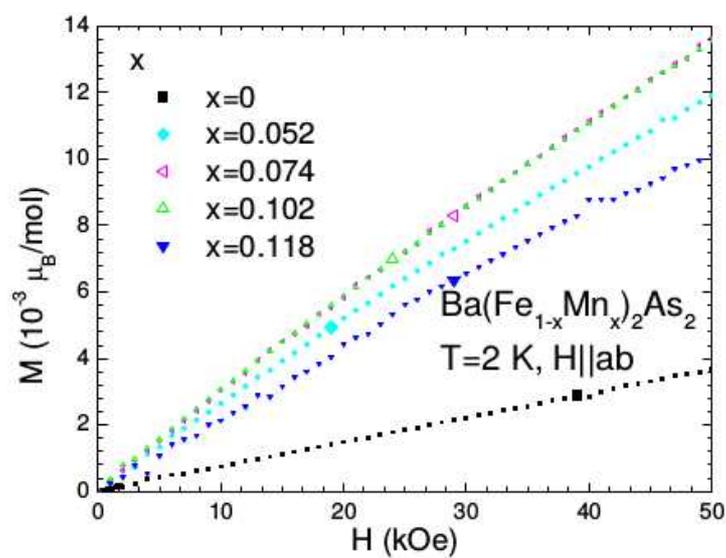


Figura C.2: Magnetização em função do campo aplicado para os compostos $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ ($x=0, 5,2, 7,4, 10,2$ e $11,8$ at % de Mn) com $H||ab$. Em todos os casos $T = 2$ K [71].

realizadas em $T = 2$ K para algumas amostras da mesma série de compostos.

Apêndice D

Medidas Magnéticas em Função do Campo Aplicado - $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$

As experiências de magnetização em função do campo magnético aplicado foram realizadas no magnetômetro BS2 do Instituto Néel (Grenoble/França) pelo Dr. Diop [60]. Os dados apresentados neste apêndice foram cedidos pelos Drs. Diop e Isnard para que se pudesse analisar mais detalhadamente os resultados das medidas de efeito Hall.

D.1 $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$

As figuras (D.1) apresenta a magnetização, em μ_B por fórmula unitária, em função do campo magnético para o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ em uma larga faixa de temperaturas ($4 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$). Verifica-se, nesta figura, um comportamento típico de um ferromagneto em temperaturas inferiores à T_C ($\approx 150 \text{ K}$) [79].

No regime de altas temperaturas, ($T \geq 200 \text{ K}$), a resposta magnética é aproximada-

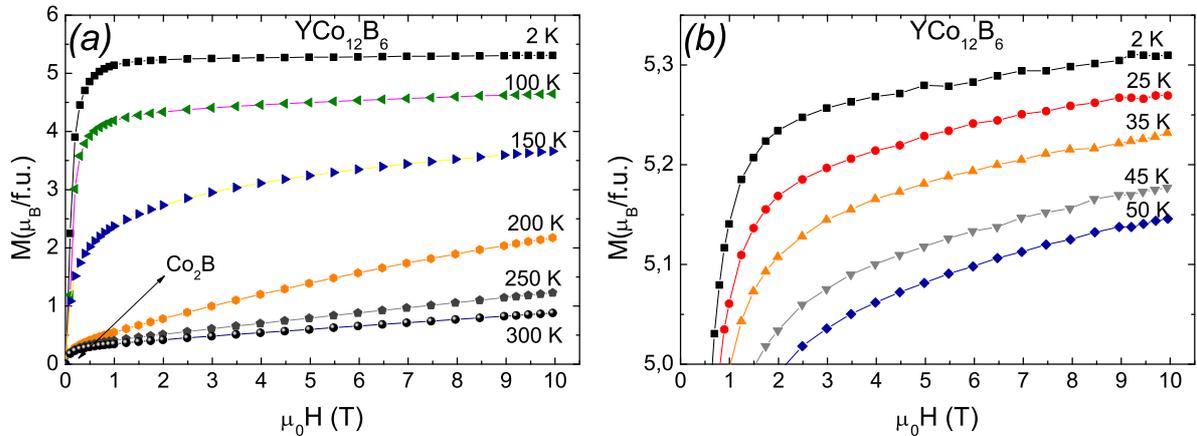


Figura D.1: (a) Medidas de magnetização DC em função do campo magnético realizadas no composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$, para toda a faixa de temperaturas estudada. (b) Medidas de magnetização em função do campo magnético para baixas temperaturas ($T \leq 50 \text{ K}$).

mente linear com o campo magnético aplicado em quase toda a faixa de campos e temperaturas. No entanto, a presença da fase minoritária de Co_2B (indicada na figura (D.1)(a)) é percebida como uma resposta magnética intensa em baixos campos ($\mu_0 H < 1$ T).

Na figura (D.1)(b) mostra uma ampliação das medidas de M versus H realizadas em temperaturas igual ou inferior à 50 K. Nota-se nesta figura, que o composto $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ não atinge a magnetização de saturação, mesmo em altos campos aplicados.

D.2 $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$

A magnetização DC em função do campo magnético realizadas no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ em uma larga faixa de temperaturas são apresentadas nas figuras (D.2)(a) e (b). Em temperatura igual à 4 K (figura (D.2)(a)), a magnetização cresce rapidamente com o aumento do campo até $\mu_0 H \approx 0,5$ T e depois tende a um valor de saturação. Entretanto, para campos superiores à $\mu_0 H \approx 9$ T a magnetização volta a crescer com o aumento da campo magnético. Esse comportamento está relacionado à uma mudança na estrutura magnética, induzida pelo campo, na qual o acoplamento entre as sub-redes passa de antiferromagnético colinear para ferromagnético não colinear [59][72]. A medida em que se aumenta a temperatura o processo de spin-flop induzido pelo campo ocorre para campos magnéticos cada vez menores, que pode ser observado na figura (D.2)(a). Por outro lado, para temperaturas superiores à 60 K (figura (D.2)(b)), a taxa de aumento da magnetização com o campo aplicado permanece constante, ou seja, não se observa mais o processo de spin-flop dentro da faixa de campos estudada [60][72]. A fase minoritária de Co_2B também é evidenciada nas medidas de alta temperatura, $T > 200$ K (indicada na figura (D.2)(b)).

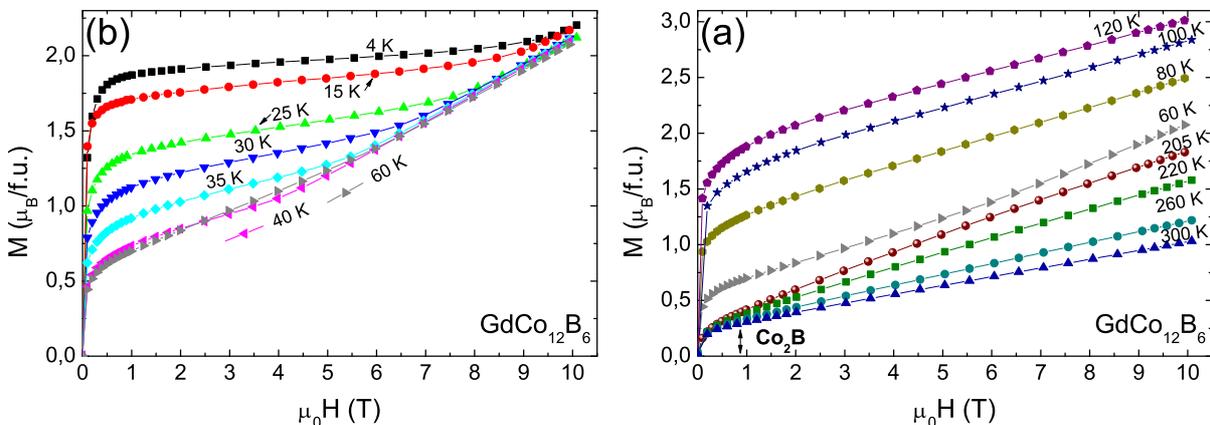


Figura D.2: (a) Medidas de magnetização DC em função do campo magnético realizadas no composto $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ $T \leq 60$ K e (b) para $T \geq 60$ K.

D.3 $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$

Para temperaturas inferiores à temperatura de compensação, $T_{Comp} = 44,5$ K (figura (D.3)(a)), observa-se uma mudança na inclinação da magnetização em altos campos, principalmente em $T = 4$ K e $T = 25$ K. Esse comportamento reflete a passagem do regime de baixos campos para altos campos, que muda o acoplamento das sub-redes de antiferromagnético colinear para ferromagnético não colinear, respectivamente [65]. Contudo, não se observa uma tendência de saturação da magnetização no regime de baixas temperaturas e campos intermediários, como no caso do $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$.

Na figura (D.3)(b), apresenta-se a magnetização em função do campo para $T > 60$ K. O processo de spin-flop não é mais observado no intervalo intermediário de temperaturas ($T_{Comp} < T < T_C$). No regime de altas temperaturas ($T \geq 235$ K), percebe-se a contribuição da fase de Co_2B mais intensa do que os demais compostos ($R = \text{Y}$ e Gd).

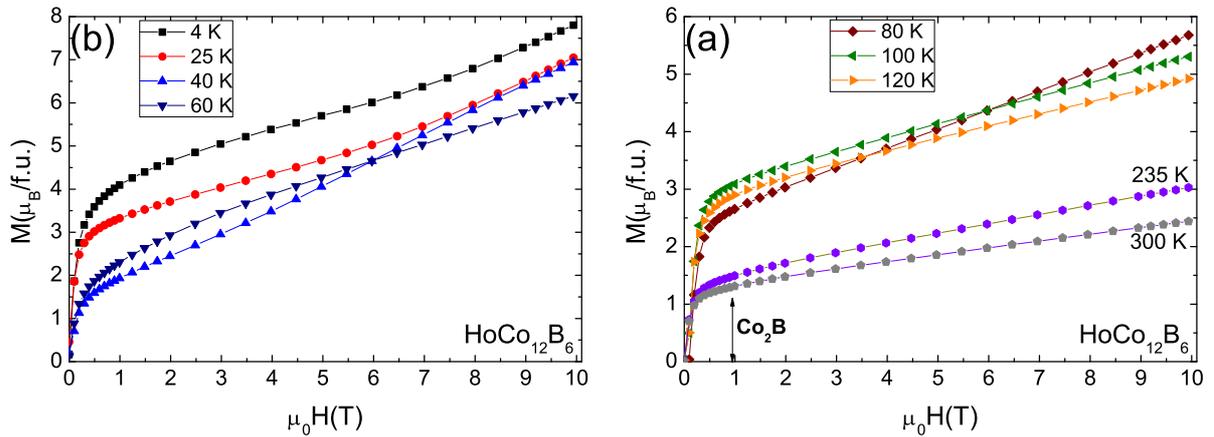


Figura D.3: (a) Medidas de magnetização DC em função do campo magnético realizadas no composto $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ $T \geq 60$ K e (b) para $T \leq 60$ K.

Referências Bibliográficas

- [1] K.H.J. Buschow. Proceedings of the International Conference, Rare Earths '92 The Importance of Ternary Intermetallic Compounds in Science and Technology. *Journal of Alloys and Compounds*, 193(1):223 – 230, 1993.
- [2] J.M.D. Coey. Permanent Magnetism. *Solid State Communications*, 102(2-3):101 – 105, 1997. Highlights in Condensed Matter Physics and Materials Science.
- [3] T. Graf, S. S. P. Parkin, and C. Felser. Heusler Compounds - A Material Class With Exceptional Properties. *IEEE Transactions on Magnetics*, 47(2):367–373, Feb 2011.
- [4] C. M. Hurd, I. Shiozaki, and S. P. McAlister. Electrical and Magnetic Properties of Pd₂MnIn, Pd₂MnSn, Cu₂MnAl, and Cu₂NiSn Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, 26:701–709, Jul 1982.
- [5] G. Just and P. Paufler. On the Coordination of ThCr₂Si₂ (BaAl4-Type Compounds Within the Field of Free Parameters . *Journal of Alloys and Compounds*, 232(1-2):1 – 25, 1996.
- [6] Z. BAN and M. SIKIRICA. The Crystal Structure of Ternary Silicides ThM₂Si₂ (M =Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu). *Acta Cryst.*, 18:594, May 1965.
- [7] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide Ba_(1-x)K_x Fe₂As₂. *Phys. Rev. Lett.*, 101:107006, Sep 2008.
- [8] R.N. Shelton, H.F. Braun, and E. Musick. Superconductivity and Relative Phase Stability in 1:2:2 Ternary Transition Metal Silicides and Germanides. *Solid State Communications*, 52(9):797 – 799, 1984.
- [9] Y. Singh, M. A. Green, Q. Huang, A. Kreyssig, R. J. McQueeney, D. C. Johnston, and A. I. Goldman. Magnetic Order in BaMn₂As₂ from Neutron Diffraction Measurements. *Phys. Rev. B*, 80:100403, Sep 2009.
- [10] D. J. Singh, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, L. H. VanBebber, and V. Keppens. Itinerant antiferromagnetism in BaCr₂As₂: Experimental characterization and electronic structure calculations. *Phys. Rev. B*, 79:094429, Mar 2009.

- [11] B. Saparov and A. S. Sefat. Metallic properties of $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{P}_4$ and BaCu_2Pn_2 (Pn=As, Sb). *Journal of Solid State Chemistry*, 191(0):213 – 219, 2012.
- [12] A. S. Sefat, D. J. Singh, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, and D. Mandrus. Renormalized behavior and proximity of BaCo_2As_2 to a magnetic quantum critical point. *Phys. Rev. B*, 79:024512, Jan 2009.
- [13] Suchomel M.R. Toby B.H. Checkelsky J.G. Ong N.P. e Cava R.J. Jia Shuang, Jiramongkolchai Pawina. Ferromagnetic quantum critical point induced by dimer–breaking in BaCo_2As_2 . *Nature Physics*, 7:4, March 2011.
- [14] Paul C. Canfield and Sergey L. Bud’ko. FeAs-Based Superconductivity: A Case Study of the Effects of Transition Metal Doping on BaFe_2As_2 . *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1(1):27–50, 2010.
- [15] M D Lumsden and A D Christianson. Magnetism in Fe-based superconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(20):203203, 2010.
- [16] N.H. Duc, T.D. Hien, D. Givord, J.J.M. Franse, and F.R. de Boer. Exchange interactions in rare earth—transition metal compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 124(3):305 – 311, 1993.
- [17] B.I. Shklovskii e A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped semiconductor*. Springer-Verlag, 1st edition, 1984.
- [18] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1st edition, 1976.
- [19] N F Mott. Coulomb gap and low-temperature conductivity of disordered systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8(11):L239, 1975.
- [20] A L Efros. Coulomb gap in disordered systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9(11):2021, 1976.
- [21] P. Pureur. Estudo da Resistividade Elétrica de Ligas de CoFe. Mestrado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1978.
- [22] Jack Bass, William P. Pratt, and Peter A. Schroeder. The temperature-dependent electrical resistivities of the alkali metals. *Rev. Mod. Phys.*, 62:645–744, Jul 1990.
- [23] E. H. Sondheimer and A. H. Wilson. The theory of the magneto-resistance effects in metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 190(1023):435–455, 1947.

- [24] P.L. Rossiter. *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*. Cambridge University Press, 1st edition, 1987.
- [25] Firdel J. Gennes, P.G. Anomalies de résistivité dans certains métaux magnétiques. *Journal fo Physics and Chemistry of Solids*,.
- [26] N F Mott. A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics. *Proceedings of the Physical Society*, 47(4):571, 1935.
- [27] J.M. Ziman. *Electrons and Phonons*. Oxford University Press, 1st edition, 1972.
- [28] I.A. Campbell e A. Fert. *Transport Properties of Ferromagnets*. North-Holland Publishing Company, 1st edition, 1982.
- [29] A Fert. Two-current conduction in ferromagnetic metals and spin wave-electron collisions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 2(10):1784, 1969.
- [30] A Fert and I A Campbell. Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 6(5):849, 1976.
- [31] C.M. Hurd. *The Hall Effect in Metals and Alloys*. Plenum Press, 1st edition, 1972.
- [32] Naoto Nagaosa, Jairo Sinova, Shigeki Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong. Anomalous Hall effect. *Rev. Mod. Phys.*, 82:1539–1592, May 2010.
- [33] E. M. Pugh and T. W. Lippert. Hall e.m.f. and intensity of magnetization. *Phys. Rev.*, 42:709–713, Dec 1932.
- [34] E. M. Pugh. Hall effect and the magnetic properties of some ferromagnetic materials. *Phys. Rev.*, 36:1503–1511, Nov 1930.
- [35] R. Karplus and J. M. Luttinger. Hall effect in ferromagnetics. *Phys. Rev.*, 95:1154–1160, Sep 1954.
- [36] J. Smit. The Spontaneous Hall Effect in Ferromagnetics I. *Physica*, 21:877–887, Aug. 1955.
- [37] J. Smit. The Spontaneous Hall Effect in Ferromagnetics II. *Physica*, 24, 1958.
- [38] G. Tatara and H. Kawamura. Chirality-Driven Anomalous Hall Effect in Weak Coupling Regime. *Journal of the Physical Society of Japan*, 71(11):2613–2616, 2002.
- [39] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4(4):241 – 255, 1958.

- [40] T. Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 120:91–98, Oct 1960.
- [41] J. W. F. Dorleijn. Electrical conduction in ferromagnetic metals. *Philips Res. Repts*, 31:287–415, 1976.
- [42] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. New York, 1st edition, 1976.
- [43] Y. Onose, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, and Y. Tokura. Doping dependence of transport properties in $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$. *Phys. Rev. B*, 72:224431, Dec 2005.
- [44] I A Campbell, A Fert, and O Jaoul. The spontaneous resistivity anisotropy in ni-based alloys. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(1S):S95, 1970.
- [45] W. C. Elmore e M. A. Heald. *Physics of Waves*. Dover Publications, Inc. New York, 1st edition, 1985.
- [46] L. D. Landau e E. M. Lifchitz. *Électrodynamique Des Milieux Continus*. Oxford, U.K.: Pergamon, 1st edition, 1960.
- [47] D. C. Johnston. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides. *Advances in Physics*, 59(6):803–1061, 2010.
- [48] Abhishek Pandey, R. S. Dhaka, J. Lamsal, Y. Lee, V. K. Anand, A. Kreyssig, T. W. Heitmann, R. J. McQueeney, A. I. Goldman, B. N. Harmon, A. Kaminski, and D. C. Johnston. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_2\text{As}_2$: An antiferromagnetic local-moment metal. *Phys. Rev. Lett.*, 108:087005, Feb 2012.
- [49] Jiming An, A. S. Sefat, D. J. Singh, and Mao-Hua Du. Electronic structure and magnetism in BaMn_2As_2 and BaMn_2Sb_2 . *Phys. Rev. B*, 79:075120, Feb 2009.
- [50] L. Zhang and D. J. Singh. Electronic structure of $\text{Ba}(\text{Fe,Ru})_2\text{As}_2$ and $\text{Sr}(\text{Fe,Ir})_2\text{As}_2$ alloys. *Phys. Rev. B*, 79:174530, May 2009.
- [51] F Ronning, N Kurita, E D Bauer, B L Scott, T Park, T Klimczuk, R Movshovich, and J D Thompson. The first order phase transition and superconductivity in BaNi_2As_2 single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(34):342203, 2008.
- [52] Yogesh Singh, A. Ellern, and D. C. Johnston. Magnetic, transport, and thermal properties of single crystals of the layered arsenide BaMn_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 79:094519, Mar 2009.
- [53] T. R. McGuire and C. J. Kriessman. The magnetic susceptibility of chromium. *Phys. Rev.*, 85:452–454, Feb 1952.

- [54] D. Mandrus, A. S. Sefat, M. A. McGuire, and B. C. Sales. Materials Chemistry of BaFe_2As_2 : A Model Platform for Unconventional Superconductivity. *Chemistry of Materials*, 22(3):715–723, 2010.
- [55] Jin e col. New diluted ferromagnetic semiconductor with Curie temperature up to 180 K and isostructural to the 122 iron based superconductor. *Nature Communications*, 4:1, Fev 2013.
- [56] M. G. Kim, A. Kreyssig, A. Thaler, D. K. Pratt, W. Tian, J. L. Zarestky, M. A. Green, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman. Antiferromagnetic ordering in the absence of structural distortion in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 82:220503, Dec 2010.
- [57] N. Ni, M. E. Tillman, J.-Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield. Effects of Co substitution on thermodynamic and transport properties and anisotropic Hc_2 in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 78:214515, Dec 2008.
- [58] K. Niihara and S. Yajima. A new ternary compound in rare earth-cobalt-boron system. *Chemistry Letters*, 1(10):875–876, 1972.
- [59] M. Mittag, M. Rosenbreg and K.H.J. Buschow. A Magnetization Study of $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$ Intermetallics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 82:109–117, 1989.
- [60] L. Diop. *Structure et propriétés physiques de composés magnétiques de type RT_{12}B_6 et $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{Fe}_2$ et leur dépendance en fonction de la pression (physique ou chimique)*. PhD thesis, Mar 2014.
- [61] H. Mariot. *Contribution à l'étude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques R-Co-B et R-Fe-B ($\text{R} = \text{élément de terres rares}$)*. PhD thesis, Nov 2008.
- [62] L V B Diop, O. Isnard, N. R. Lee-Hone, D. H. Ryan, and J. M. Cadogan. Ferrimagnetism in $\text{GdCo}_{12x}\text{Fe}_x\text{B}_6$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(31):316001, 2013.
- [63] I A Campbell. Indirect exchange for rare earths in metals. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 2(3):L47, 1972.
- [64] T. Kanomata, Y. Ise, N. Kumagai, A. Haga, K. Kamishima, T. Goto, H.M. Kimura, H. Yoshida, T. Kaneko, and A. Inoue. Magnetovolume effect of Co_2B . *Journal of Alloys and Compounds*, 259(1–2):L1 – L4, 1997.

- [65] L V B Diop and O Isnard. Spin reorientation and magnetic structure of $\text{HoCo}_{12}\text{B}_6$ ferrimagnetic compound. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(2):026004, 2015.
- [66] L.V.B. Diop, Z. Arnold, O. Isnard, and J. Kamarád. Magnetic properties of $\text{LaCo}_{12}\text{B}_6$ compound as probed by neutron diffraction and by magnetization study under high pressures. *Journal of Alloys and Compounds*, 593:163 – 168, 2014.
- [67] Seung Pyo Lee, Chul Koo Kim, Kyun Nahm, M Mittag, Yoon Hee Jeong, and C Ryu. Critical behavior of the resistivity in $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ and $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ intermetallics. *Journal of Applied Physics*, 81(5), 1997.
- [68] Z. Arnold, O. Isnard, H. Mayot, M. Míšek, and J. Kamarád. Pressure effect on magnetic properties of $\text{RCo}_{12}\text{B}_6$ (R=Y, Ce) compounds . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(9–12):1117 – 1119, 2010. Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia.
- [69] G.I. Miletic and Z. Blazina. Theoretical study of magnetism in RM_{12}B_6 compounds (R=Y, La or Ce; M=Fe, Co) . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(18–19):2340 – 2347, 2011.
- [70] Ming Yi, Donghui Lu, Jiun-Haw Chu, James G. Analytis, Adam P. Sorini, Alexander F. Kemper, Brian Moritz, Sung-Kwan Mo, Rob G. Moore, Makoto Hashimoto, Wei-Sheng Lee, Zahid Hussain, Thomas P. Devereaux, Ian R. Fisher, and Zhi-Xun Shen. Symmetry-breaking orbital anisotropy observed for detwinned $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ above the spin density wave transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(17):6878–6883, 2011.
- [71] A. Thaler, H. Hodovanets, M. S. Torikachvili, S. Ran, A. Kracher, W. Straszheim, J. Q. Yan, E. Mun, and P. C. Canfield. Physical and magnetic properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 84:144528, Oct 2011.
- [72] O. Isnard, Y. Skourski, L. V. B. Diop, Z. Arnold, A. V. Andreev, J. Wosnitza, A. Iwasa, A. Kondo, A. Matsuo, and K. Kindo. High magnetic field study of the Gd-Co exchange interactions in $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$. *Journal of Applied Physics*, 111(9):1–5, 2012.
- [73] B. Coqblin. *The Electronic structure of Rare-Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare-Earths*. Academic Press, 1st edition, 1977.
- [74] M. E. Fisher and J. S. Langer. Resistive anomalies at magnetic critical points. *Phys. Rev. Lett.*, 20:665–668, Mar 1968.

- [75] J.M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge At The University Press, 1st edition, 1965.
- [76] G. T. Meaden. *Electrical Resistance of Metals*. Heywood Books, 1st edition, 1966.
- [77] F. Mesquita, L. V. B. Diop, G. Fraga, O. Isnard, and P. Pureur. Spontaneous Magneto-Impedance in $\text{YCo}_{12}\text{B}_6$ and $\text{GdCo}_{12}\text{B}_6$ Intermetallic Compounds. *IEEE Magnetism Letters*, 6:1–4, 2015.
- [78] B.D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Company, 1st edition, 1972.
- [79] S. Chikazumi. *Physics of Magnetism*. Willey Series on the Science and Technology of Materials, 1st edition, 1964.