



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

**Efeito da dopagem nas propriedades
físicas das famílias de pirocloros rutenatos
 $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, com $M = Ho$ ou Y e nos
novos supercondutores $Zr_{1-x}Nb_xB_2$**

Maria Danielle Rodrigues Marques

Tese de Doutorado

Recife

30 de Janeiro de 2014

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Maria Danielle Rodrigues Marques

**Efeito da dopagem nas propriedades físicas das famílias de
pirocloros rutenatos $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, com $M = Ho$ ou Y e nos
novos supercondutores $Zr_{1-x}Nb_xB_2$**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciência de Materiais.

Orientador: *Prof. José Albino Oliveira de Aguiar*

Recife

30 de Janeiro de 2014

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno, CRB 4-1758

Marques, Maria Danielle Rodrigues.

Efeito da dopagem nas propriedades físicas das famílias de pirocloros rutenados $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, com $M=Ho$ ou Y e nos supercondutores $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ / Maria Danielle Rodrigues Marques. – Recife: O Autor, 2014. 170f.: fig.

Orientador: José Albino Oliveira de Aguiar.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materias , 2014.
Inclui referências e apêndice.

1. Supercondutividade. 2. Física da matéria condensada. 3. Magnetismo. I. Aguiar, José Albino Oliveira de. (orientador). II. Título.

537.623

(22. ed.)

FQ 2014-07



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

MARIA DANIELLE RODRIGUES MARQUES

“EFEITO DA DOPAGEM NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS FAMÍLIAS DE
PIROCLOROS RUTENATOS $Gd_{2-x}MxRu_2O_7$, COM $M = HO$ OU YE NOS
NOVOS SUPERCONDUTORES $ZR_{1-x}NB_xB_2$ ”

A Banca Examinadora composta pelos Professores: JOSÉ ALBINO OLIVEIRA DE AGUIAR (Orientador e Presidente da Banca Examinadora), do Departamento de Física da UFPE; EDUARDO PADRÓN HERNÁNDEZ, do Departamento de Física da UFPE; DAVID ARSENIO LANDINEZ TELLEZ, do Departamento de Física da Universidad Nacional de Colombia; SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE; e FÁBIO TEIXEIRA DIAS, do Departamento de Física da UFPEL; considera a Tese da candidata:

(X) APROVADA

() REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em 30 de janeiro de 2014.

PROF. JOSÉ ALBINO OLIVEIRA DE AGUIAR
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. EDUARDO PADRÓN HERNÁNDEZ
2º EXAMINADOR

PROF. DAVID ARSENIO LANDINEZ TELLEZ
3º EXAMINADOR

PROFA. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO
4ª EXAMINADOR

PROF. FÁBIO TEIXEIRA DIAS
5º EXAMINADOR

A meu pai Dimas
À minha mãe Elza
Às minhas irmãs Denise e Tereza
A meu noivo Everton

Agradecimentos

A Deus por tudo que consegui até hoje em minha vida, e pelo desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor José Albino Oliveira de Aguiar, pela orientação no decorrer de todas as etapas deste trabalho.

Ao Professor Antonio Jefferson da Silva Machado pela orientação no desenvolvimento dos novos materiais supercondutores e à Escola de Engenharia de Lorena-EEL-USP, pela colaboração na obtenção das medidas elétricas, térmicas e de difração de raios X.

Ao estudante de doutorado Sergio Tuan Renosto, da Escola de Engenharia de Lorena-EEL-USP, pela colaboração na preparação e caracterização elétrica e térmica das amostras supercondutoras.

Ao estudante de iniciação científica Lucas Correa, da Escola de Engenharia de Lorena-EEL, USP; por ter me acompanhado durante as caracterizações estruturais e magnéticas das amostras supercondutoras.

À Professora Giovanna Machado, Pesquisadora Adjunto I - INT/NE-CETENE, e aos técnicos do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise- CETENE; pela sua colaboração na preparação metalográfica dos intermetálicos.

À companheira de trabalho e amiga Flávia Santos Portela, pela ajuda incondicional na realização dos experimentos e na análise de todas as amostras.

À colega do Grupo de Supercondutividade e Materiais Avançados Laura, pela ajuda na correção deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao colega do Grupo de Supercondutividade e Materiais Avançados "O colombiano" Davian, pela amizade e pelas valiosas colaborações nos refinamentos Rietveld das amostras intermetálicas.

Aos colegas do Grupo de Supercondutividade e Materiais Avançados, pela amizade e pelas valiosas colaborações prestadas, principalmente Daniela Valadão, Karciano, Priscyla e Valdeene.

Aos técnicos do Departamento de Física que sempre se mostraram extremamente prestativos: Tarcila (Raios X), Virgínia (Laboratório de Química), Sérgio (Microscópio Eletrônico), Gustavo e Rogerio (Criogênia), Marcos e Cristina (Eletrônica).

À aluna de iniciação científica Aldeliane, pela ajuda na preparação das amostras da série dos pirocloros.

Aos meus pais Dimas e Elza por acreditarem em mim e nunca me deixar desanimar nos momentos difíceis.

Às minhas irmãs Denise e Tereza pelo amor, amizade e força nos momentos de aflição.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na execução deste trabalho.

Às agências de fomento CNPq, CAPES e FACEPE pelo apoio financeiro.

Resumo

Esta tese é o resultado da investigação de dois temas: os rutenatos pirocloros $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$ ($0 \leq x \leq 2$), com $M = Ho$ ou Y ; e os novos materiais supercondutores $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,05$). Para a caracterização estrutural de todas as amostras foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX) com análise por refinamento Rietveld e para o estudo morfológico foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os materiais foram também caracterizados por medidas de calor específico, magnetização e resistividade em função da temperatura.

Os padrões de difração de raios X com a análise por refinamento permitiram a identificação de compostos com fase única e verificação da variação do parâmetro de rede com o aumento da concentração do dopante de acordo com a lei de Vegard, independente do dopante, para todas as amostras pirocloros e intermetálicas.

Verificou-se que a adição de ácido nítrico, na reação do estado sólido melhora a morfologia das amostras pirocloros proporcionando sistemas mais homogêneos em termos de superfície e o tamanho de grão. Os resultados obtidos a partir da microscopia eletrônica de varredura nas amostras de $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ mostrou uma superfície homogênea, sem segregação de fases secundárias e sem presença de aglomerados dos metais componentes, confirmando a formação de uma fase única, bem distribuída por todo o corpo do material.

Os estudos das propriedades magnéticas revelaram que a dopagem com Ho e Y , no sítio do íon Gd provoca um aumento e uma diminuição no momento magnético dos compostos, respectivamente, demonstrando que a resposta magnética destes materiais deve-se predominantemente ao Gd . Concluímos que, a adição de Ho na matriz $Gd_2Ru_2O_7$ pode-se ajustar o ordenamento magnético da amostra alterando-o de antiferromagnético, na ausência de Ho , para ferromagnético na ausência de Gd , enquanto que, as amostras dopadas com Y preservam a ordem antiferromagnética do composto.

Medidas magnéticas, elétricas e térmicas realizadas nas amostras intermetálicas revelam

que a supercondutividade pode emergir na matriz não-supercondutora ZrB_2 para pequenas concentrações de nióbio, com temperatura crítica supercondutora alcançando o valor máximo de $8,2\text{ K}$ para a composição $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$. Foi encontrado um possível comportamento não convencional no diagrama de H_{c1} versus a temperatura reduzida (T/T_c), que sugere comportamento de duas bandas.

Palavras-chave: Pirocloros rutenatos; Curie-Weiss; Intermetálicos; Supercondutividade.

Abstract

This thesis results from the scientific investigation of two different systems: the ruthenium pyrochlores $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$ ($0 \leq x \leq 2$), with $M = Ho$ or Y ; and the new superconductors materials $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$). The samples were characterized structurally by X ray diffraction (XRD) with Rietveld refinement analysis, and microstructurally by scanning electron microscopy (SEM). The materials were also characterized by specific heat, magnetization and resistivity measurements as a function of temperature.

The X-ray diffraction patterns with Rietveld refinement analysis allowed the identification of single-phase compounds and verification of the variation of the lattice parameter with increasing doping concentration according to Vegard's law, for all samples studied.

It was found that the addition of nitric acid in the solid state reaction improves the morphology of the pyrochlores samples providing more homogeneous system regarding both surface and grain size. The results obtained from scanning electron microscopy in $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ samples showed a homogeneous surface without phase segregation and without the presence of agglomerates of metal components, confirming the formation of a single phase uniformly distributed throughout the body of the material.

The magnetic study show that doping with Ho and Y , in site of Gd ions causes an increase and a dilution in magnetic moment of the compounds, respectively, demonstrating that the magnetic response of these materials is due predominantly to Gd . We conclude that by adding Ho one can tune the magnetic ordering of the sample by changing it from antiferromagnetic, in the absence of Ho , to ferromagnetic in the absence of Gd . It is observed that the Y doped samples preserves the magnetic order of the compound.

Measurements magnetic, electric and thermal performed on the intermetallic samples revealed that superconductivity can emerge in the non-superconducting ZrB_2 matrix for small niobium content, with superconducting critical temperature reaching the maximum value of

ABSTRACT

8.2 K for $Zr_{0.96}Nb_{0.04}B_2$ composition. It were found a possible unconvencional behavior in the negative curvatura of the H_{c1} versus reduced temperature (T/T_c) in the phase diagrama, which suggest multiband behavior.

Keywords: Ruthenium Pyrochlores; Curie-Weiss; Intermetallic; Superconductivity.

Sumário

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 23 |
| 2 | Revisão Conceitual: Parte I | 26 |
| 2.1 | Materiais Pirocloros | 26 |
| 2.2 | Descrição da estrutura cristalina | 27 |
| 2.3 | Descrição da estrutura magnética dos pirocloros | 29 |
| 2.4 | Interesses e aplicações | 33 |
| 2.5 | A família $TR_2Ru_2O_7$ | 34 |
| 3 | Revisão Conceitual: Parte II | 36 |
| 3.1 | Materiais Intermetálicos | 36 |
| 3.2 | Descrição da estrutura cristalina dos diboretos binários | 38 |
| 3.3 | A família AlB_2 e a supercondutividade | 40 |
| 3.4 | O sistema binário $Zr-B$ | 45 |
| 4 | Materiais e métodos | 47 |
| 4.1 | Preparação das amostras | 47 |
| 4.1.1 | Síntese das fases pirocloros | 47 |
| 4.1.2 | Síntese das fases intermetálicas | 50 |
| 4.2 | Técnicas de caracterização utilizadas | 51 |
| 4.2.1 | Difração de raios X | 51 |
| 4.2.2 | Método de refinamento de Rietveld | 53 |
| 4.2.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 55 |
| 4.2.3.1 | Preparação dos Pirocloros | 56 |
| 4.2.3.2 | Preparação metalográfica dos Intermetálicos | 57 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.2.4 | Magnetometria com sensor SQUID | 57 |
| 4.2.5 | Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) | 59 |
| 4.2.6 | Transporte elétrico | 60 |
| 4.2.7 | Calor Específico | 61 |
| 5 | Caracterização estrutural e microestrutural: | |
| | Parte I | 63 |
| 5.1 | Amostra $Gd_2Ru_2O_7$ | 63 |
| 5.1.1 | Síntese e caracterização estrutural da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ | 64 |
| 5.2 | Séries dopadas | 69 |
| 5.2.1 | Série $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ | 70 |
| 5.2.2 | Série $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ | 78 |
| 5.3 | Análise morfológica | 84 |
| 5.3.1 | Amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pura | 84 |
| 5.3.2 | Série $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ | 85 |
| 5.3.3 | Série $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ | 86 |
| 6 | Estudo das propriedades magnéticas: Parte I | 88 |
| 6.1 | Amostra $Gd_2Ru_2O_7$ | 88 |
| 6.2 | Caracterização magnética: $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, para $0 \leq x \leq 2$ | 92 |
| 6.3 | Caracterização magnética: $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$, para $0 \leq x \leq 2$ | 99 |
| 7 | Caracterização estrutural e microestrutural: | |
| | Parte II | 106 |
| 7.1 | Série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ | 106 |
| 7.2 | Análise morfológica | 112 |
| 8 | Estudo das propriedades magnéticas, elétricas e térmicas: Parte II | 117 |
| 8.1 | Propriedades Magnéticas | 117 |
| 8.2 | Propriedades Elétricas | 128 |
| 8.3 | Medidas de Calor Específico | 140 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 9 | Conclusões e perspectivas | 142 |
| 10 | Apêndice A | 146 |
| 10.1 | Teoria do campo cristalino | 146 |
| 10.2 | Lei de Curie-Weiss aplicada aos compostos | 148 |
| 11 | Apêndice B | 152 |
| 11.1 | Supercondutividade: Revisão Bibliográfica | 152 |
| 11.1.1 | Vórtices em Supercondutores do tipo II | 154 |

Lista de Figuras

- 2.1 *Estrutura do pirocloro baseado na fórmula geral $A_2B_2O_7$, exibindo a coordenação 6 do átomo B e a coordenação 8 do átomo A [16].* 27
- 2.2 *Ilustração da célula unitária da estrutura pirocloro cúbica, mostrando arranjos BO_6 interconectados pelas extremidades, cátions posicionados no centro dos octaedros BO_6 e OA_2 interconectados pelas extremidades [19].* 28
- 2.3 *Estrutura do cristal $A_2Ru_2O_6O$ mostrando somente a sub-rede tetraédrica dos átomos magnéticos de rutênio [7].* 29
- 2.4 *Seis arranjos de spin identicamente frustrados, numa rede triangular.* 30
- 2.5 *Estruturas Frustradas: (a) o triângulo equilátero e (b) o tetraedro [24].* 30
- 2.6 *Redes geometricamente frustradas: (a) hexagonal; (b) Kagome; (c) tetraédrica; (d) pirocloro [25].* 31
- 2.7 *(a) Arranjo estrutural dos átomos de oxigênio e hidrogênio no gelo; (b) Estrutura do gelo onde os vetores representam o deslocamento dos hidrogênios, o que caracteriza a regra do gelo; (c) Configuração do estado gelo de spin; os spins seguem a regra "2in-2out" [3, 25].* 32
- 3.1 *Diagrama de fases de Nb-B [57].* 37
- 3.2 *Estrutura cristalina dos diboretos.* 39
- 3.3 *Ímã MRI aberto utilizando o MgB_2 [72].* 41
- 3.4 *Difratograma de raio X da estrutura ZrB_2 [95].* 43
- 3.5 *Curva de $R(T)$ da estrutura ZrB_{12} [98].* 44
- 3.6 *Diagrama de fases de Zb-B [106].* 46
- 4.1 *Processo de tratamentos térmicos e pastilhamento das amostras $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, onde $M = Ho$ ou Y , com valores de $0 \leq x \leq 2$.* 49

| | | |
|-----|---|----|
| 4.2 | <i>Forno de arco voltaico. Vista lateral.</i> | 50 |
| 4.3 | <i>Esquema da difração de raios X em um cristal [114].</i> | 52 |
| 4.4 | <i>Esquema de um difratômetro de raios X, T é a fonte de raios X, S é a amostra, C é o detector e O é o eixo em torno do qual a amostra e detector giram [114].</i> | 53 |
| 4.5 | <i>Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seu principais componentes: 1–Suporte da amostra; 2–Mecanismo para girar a amostra; 3–Mecanismo para o transporte da amostra; 4–Visor; 5–Sensor de nível de hélio; 6–Magneto supercondutor; 7–Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8–Cápsula do sensor SQUID; 9 - Gabinete do container para Hélio ("Dewar"); 10 - container para Hélio ("Dewar"); 11 - Impressora; 12–Fonte do Magneto; 13–Controlador de temperatura; 14–Gabinete; 15–Unidade de distribuição de potência; 16–Controlador Geral; 17–Unidade de controle de fluxo de gás; 18– Computador; 19–Monitor (MPMS1990).</i> | 58 |
| 4.6 | <i>Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante [120].</i> | 60 |
| 4.7 | <i>Montagem da amostra para medida de calor específico.</i> | 62 |
| 5.1 | <i>Difratograma de raios X para amostra $Gd_2Ru_2O_7$ segundo o método proposto por Gurgul et al. [55].</i> | 65 |
| 5.2 | <i>Difratograma de raios X para amostra $Gd_2Ru_2O_7$ com o método proposto por Gurgul et al. [55] modificado.</i> | 66 |
| 5.3 | <i>Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pura. O 2º tratamento é feito a 850 °C por 24 horas e o 3º tratamento é feito a 1100 °C por 24 horas.</i> | 67 |
| 5.4 | <i>Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pura. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.</i> | 68 |
| 5.5 | <i>Difratogramas de raios X dos compostos $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$.</i> | 71 |
| 5.6 | <i>Difratogramas de raios X normalizados do pico (2 2 2) dos compostos $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$.</i> | 72 |

- 5.7 *Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $GdHoRu_2O_7$. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.* 73
- 5.8 *Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Ho_2Ru_2O_7$. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.* 74
- 5.9 *Parâmetros de rede de $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ em função da fração do Ho e ajuste linear para os dados experimentais.* 76
- 5.10 *Difratogramas de raios X dos compostos $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$.* 78
- 5.11 *Difratogramas de raios X normalizados do pico (2 2 2) dos compostos $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$.* 79
- 5.12 *Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $GdYRu_2O_7$. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.* 80
- 5.13 *Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Y_2Ru_2O_7$. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.* 81
- 5.14 *Parâmetros de rede de $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ em função da fração do Y e ajuste linear para os dados experimentais.* 83
- 5.15 *Micrografias de superfícies de uma fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pura. (a) e (b) elétrons secundários, e (c) elétrons retro-espalhados.* 84
- 5.16 *Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $GdHoRu_2O_7$.* 86
- 5.17 *Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $Ho_2Ru_2O_7$.* 86
- 5.18 *Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $GdYRu_2O_7$.* 87
- 5.19 *Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $Y_2Ru_2O_7$.* 87
-

- 6.1 *Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$, com campo aplicado de 50 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a dependência da temperatura em uma faixa de temperatura de $2,5K \leq T \leq 20K$.* 89
- 6.2 *Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$, com campo aplicado de 1000 Oe.* 89
- 6.3 *Curva do inverso da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Gd_2Ru_2O_7$, com campo aplicado de 1000 Oe. A linha vermelha representa o ajuste de acordo com a equação de Curie-Weiss.* 90
- 6.4 *Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$, com campo aplicado de 50 Oe e 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste utilizando a lei de Curie-Weiss.* 93
- 6.5 *Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $GdHoRu_2O_7$, com campo aplicado de 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste utilizando a lei de Curie-Weiss.* 94
- 6.6 *Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Ho_2Ru_2O_7$, com campo aplicado de 50 Oe e 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste com a equação de Curie-Weiss.* 95
- 6.7 *Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, das amostras $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, sendo $0 \leq x \leq 2$, com campo aplicado de 1000 Oe.* 97
- 6.8 *Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$, com campo aplicado de 50 Oe e 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste utilizando a lei de Curie-Weiss.* 99
-

-
- 6.9 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $GdYRu_2O_7$, com campo aplicado de 50 Oe. Em destaque está: (a) curva da susceptibilidade magnética dc com campo aplicado de 1000 Oe e (b) curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. 100
- 6.10 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Y_2Ru_2O_7$ pura, com campo aplicado de 1000 Oe. 102
- 6.11 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Y_2Ru_2O_7$, com campo aplicado de 10 kOe e 50 kOe. 103
- 6.12 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, das amostras $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$, sendo $0 \leq x \leq 1,8$, com campo aplicado de 1000 Oe. 105
- 7.1 Difratomogramas de raios X dos compostos $Zr_{1-x}Nb_xB_2$. 107
- 7.2 Comparação dos difratogramas de raios X dos compostos $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, ZrB_2 , ZrB_{12} e Nb . 108
- 7.3 Análise Rietveld (linha vermelha) para as amostras $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, com $x = 0,01$; 0,02; 0,03; 0,04 e 0,05. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld. 109
- 7.4 Parâmetros de rede a e c em função da concentração do Nb . 110
- 7.5 Volume da célula unitária da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ em função da concentração do Nb . 110
- 7.6 Micrografias obtida por MEV com elétrons retroespalhados das superfícies das amostras (a) $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$, (b) $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$, (c) $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$, (d) $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ e (e) $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$. Resolução de 2500x. 112
- 7.7 Micrografias obtida por MEV com elétrons retroespalhados das superfícies das amostras (a) $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$, (b) $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$, (c) $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$, (d) $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ e (e) $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$. Resolução de 300x. 113
- 7.8 Micrografia obtida por MEV com elétrons retroespalhados da superfície da amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$, para obtenção dos espectros a partir da técnica de EDS sendo (a) Grão e (b) Contorno do grão. 114
-

- 7.9 *Micrografia obtida por MEV com elétrons retroespalhados da superfície da amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$, para obtenção dos espectros a partir da técnica de EDS sendo (a) Grão e (b) Contorno do grão.* 115
- 8.1 *Magnetização em função de temperatura para as amostras $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, com (a) $x = 0,01$, (b) $x = 0,02$, (c) $x = 0,03$, (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,05$; nos regimes FC e ZFC. No destaque de cada gráfico é mostrado a dependência do momento magnético com o campo aplicado, na temperatura de 1,7 K.* 118
- 8.2 *Comportamento da temperatura crítica supercondutora em amostras de $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ em função da concentração de Nb.* 119
- 8.3 *Medidas magnéticas para a amostra de nióbio. (a) Magnetização em função de temperatura, nos regimes FC e ZFC num campo de 10 Oe. (b) Magnetização em função do campo magnético aplicado, na temperatura de 5 K.* 121
- 8.4 *(a) e (b) Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, em várias temperaturas, para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$.* 122
- 8.5 *Medidas de magnetização em função do campo aplicado sob várias temperaturas, para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$. A linha contínua corresponde ao estado Meissner.* 123
- 8.6 *Diagrama de H_{c1} versus a temperatura reduzida da amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$, determinado a partir de um desvio de linearidade da curva virgem de magnetização $M(H)$.* 124
- 8.7 *Diagrama de H_{c1} versus a temperatura reduzida da amostra $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ [105].* 125
- 8.8 *Diagrama de H_{c1} versus a temperatura reduzida da amostra MgB_2 [131].* 126
- 8.9 *Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$. Campo magnético aplicado nulo.* 128
- 8.10 *Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$. Para diversos valores de campo magnético aplicado.* 129
- 8.11 *Diagrama de H_{c2} versus temperatura crítica, extraído a partir das medidas de resistividade da amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$.* 130
-

- 8.12 *Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$.
Campo magnético aplicado nulo.* 131
- 8.13 *Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$.
Para diversos valores de campo magnético aplicado.* 131
- 8.14 *Diagrama de H_{c2} versus temperatura crítica, extraído a partir das medidas de
resistividade da amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$.* 132
- 8.15 *Curva de $\rho_{(H)}$ da estrutura ZrB_{12} [101].* 133
- 8.16 *Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$.
Campo magnético aplicado nulo.* 134
- 8.17 *Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$.
Para diversos valores de campo magnético aplicado.* 134
- 8.18 *Diagrama de H_{c2} versus temperatura crítica, extraído a partir das medidas de
resistividade da amostra $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$.* 135
- 8.19 *Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$.
Campo magnético aplicado nulo.* 136
- 8.20 *Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$.
Para diversos valores de campo magnético aplicado.* 136
- 8.21 *Diagrama de H_{c2} versus temperatura crítica, extraído a partir das medidas de
resistividade da amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$.* 137
- 8.22 *Medida de resistência elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$.
Campo magnético aplicado nulo.* 138
- 8.23 *Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$.
Para diversos valores de campo magnético aplicado.* 138
- 8.24 *Medida de C_p/T versus T^2 na amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$, mostrando o salto no
calor específico referente a transição supercondutora.* 140
- 10.1 *Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d num campo octaédrico.* 147
- 10.2 *Desdobramento dos níveis de energia do orbital d do íon Ru^{+4} devido a um
campo cristalino octaédrico. a) Arranjo d^4 de alto spin (campo ligante fraco);
b) Arranjo d^4 de baixo spin (campo ligante forte).* 148
-

- 11.1 *Curva de Magnetização em função do Campo magnético aplicado. Exemplifica o comportamento dos supercondutores do tipo I e do tipo II.* 155
- 11.2 *Estrutura de um único vórtice, que mostra a distribuição radial do campo local $h(r)$, que circula supercorrentes $j(r)$ e a densidade de elétrons supercondutores $n_{sc}(r)$.* 156
-

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|---|-----|
| 4.1 | <i>Reagentes utilizados para a produção das amostras.</i> | 49 |
| 5.1 | <i>Dados necessários para a formação de uma solução sólida aplicados à dopagem no sítio do Gd no composto $Gd_2Ru_2O_7$.</i> | 70 |
| 5.2 | <i>Indicadores dos refinamentos de Rietveld.</i> | 75 |
| 5.3 | <i>Parâmetros obtidos por análise de Rietveld para todas as amostras.</i> | 75 |
| 5.4 | <i>Raios iônicos para os cátions coordenados octaedricamente [18].</i> | 76 |
| 5.5 | <i>Indicadores dos refinamentos de Rietveld.</i> | 82 |
| 5.6 | <i>Parâmetros obtidos por análise de Rietveld para todas as amostras.</i> | 82 |
| 6.1 | <i>Resultados dos ajustes das curvas $\chi_{dc}^{-1} \times T$ para amostra $Gd_2Ru_2O_7$ medidas com campos de 50 e 1000 Oe.</i> | 91 |
| 6.2 | <i>Resultados dos ajustes das curvas do inverso da susceptibilidade dc em função da temperatura para amostras $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ medidos com campo de 1000 Oe.</i> | 96 |
| 6.3 | <i>Resultados de ajustes das curvas do inverso da susceptibilidade para amostras $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ medidos com campo de 1000 Oe.</i> | 104 |
| 7.1 | <i>Indicadores dos refinamentos de Rietveld para amostras de $Zr_{1-x}Nb_xB_2$.</i> | 111 |
| 7.2 | <i>Parâmetros obtidos por análise de Rietveld para amostras de $Zr_{1-x}Nb_xB_2$.</i> | 111 |
| 7.3 | <i>Resultados obtidos na análise qualitativa e semiquantitativa por EDS, em porcentagem em peso, nas duas regiões da Figura 7.8 da amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$ e $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$.</i> | 115 |
| 8.1 | <i>Propriedades supercondutoras básicas de MgB_2, $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$, $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ e Nb.</i> | 139 |

- 10.1 *Valores calculados para os números quânticos, o fator g e os momentos magnéticos efetivos para configurações dos íons Gd^{3+} , Ho^{3+} , Y^{3+} e Ru^{4+} .* 151

Introdução

Inúmeros avanços científicos e tecnológicos têm sido obtidos com materiais cerâmicos, que até então eram comumente conhecidos por suas propriedades isolantes. Na prática, a condutividade dos materiais cerâmicos pode variar significativamente, indo desde $\sigma \rightarrow \infty$ (supercondutores [1]) a $\sigma \rightarrow 10^{-10} - 10^{-20} (\Omega m)^{-1}$ (isolantes [2]). Além disso, os materiais cerâmicos podem apresentar diversos tipos de ordenamento magnético, tais como: ferromagnético [3], antiferromagnético [4], vidros de spin [5], gelo de spin [6], e líquidos de spin [7]. Uma grande quantidade de estudos em materiais cerâmicos com estrutura tipo pirocloro realizados durante as últimas décadas está mais do que justificada, dada a variedade de disposições cristalográficas que originam inúmeras propriedades elétricas e magnéticas [8], entre outras. A perspectiva de produzir novos materiais que possuem características particulares relacionadas com requerimentos tecnológicos específicos é um fator de motivação para o estudo das propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e de transporte de materiais pertencentes à família de materiais cerâmicos.

Inicialmente, os objetivos gerais deste trabalho estiveram voltados à obtenção de estruturas do tipo pirocloro ($A_2B_2O_7$), baseando-se na família dos rutenatos, onde o sítio B é ocupado pelo rutênio. Avaliando as possíveis reduções de tempo e temperatura das reações de estado sólido, assim identificamos qual a melhor rota de síntese destes materiais e determinamos qual a influência da substituição do átomo de gadolínio pelos átomos de hólmio e de ítrio na rede originalmente ternária destes compostos.

A escolha do estudo destes sistemas contendo rutênio, em particular, justifica-se, por exibirem uma ampla faixa de comportamentos físicos, todos muito próximos em sua estabilidade. Podemos citar, por exemplo: transições metal-isolante, comportamento ferromagnético, antiferromagnético, vidro de spin, frustração magnética, etc. [5, 9]. Por estas razões, o estudo

detalhado das propriedades físicas destes materiais apresenta uma grande oportunidade para realizar novas descobertas importantes no campo da coexistência ou segregação de magnetismo e supercondutividade, entre outras.

Não raramente, a riqueza e a multiplicidade de fenômenos físicos de interesse têm sua manifestação associada com estruturas cristalinas complexas, de mais baixa simetria, em classes de compostos que invariavelmente são de difícil síntese, principalmente na forma monocristalina. Portanto, encontrar uma série de compostos com estrutura mais simples, e com fácil reprodutibilidade, e onde vários fenômenos físicos de interesse ocorrem, é sempre um desafio dentro da ciência de materiais. E um bom exemplo desse tipo de estrutura, são os materiais intermetálicos.

Os intermetálicos se tomaram objeto de estudos científicos com o desenvolvimento da Metalurgia Física. O primeiro componente intermetálico mencionado na literatura foi descrito por Karsten, na Alemanha em 1839 [10]. Os primeiros trabalhos apresentados incluíam estudos sobre a estabilidade das fases presentes, o equilíbrio de fases e as reações de fase de maneira a estabelecer o diagrama de fases. Concomitantemente, várias propriedades foram estudadas, tais como: a química, a eletroquímica, as propriedades físicas, incluindo o magnetismo e supercondutividade, e a mecânica.

Esta tese esta dividida em dois temas de investigação: os sistemas pirocloros $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ e $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$; e os novos supercondutores $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ (diboreto de zircônio dopado com nióbio).

Este trabalho possui os seus capítulos elaborados da seguinte forma:

No capítulo 2, como elemento auxiliar na compreensão dos materiais pirocloros, apresentamos uma revisão bibliográfica, onde são comentados resultados reportados na literatura, que podem constituir informações importantes na análise dos resultados presentes.

No capítulo 3, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os materiais intermetálicos, e também mostramos os resultados reportados na literatura, os quais podem contribuir para entendimento da supercondutividade dos materiais estudados.

No capítulo 4 é feita uma descrição dos procedimentos experimentais de preparação e caracterização das amostras, bem como uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas.

Nos capítulos 5 e 6, apresentamos os resultados experimentais de todas as amostras das séries $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ e $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$. Mostramos um estudo aprofundado dos difratogramas de raios X e das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura, possibilitando obter informações da estrutura cristalina e da microestrutura dos compostos estudados. Bem como, apresentamos e discutimos a caracterização magnética das amostras e o cálculo do momento magnético dos compostos.

Nos capítulos 7 e 8, apresentamos os resultados experimentais de todas as amostras da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$. Apresentando um estudo dos difratogramas de raios X e das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura. Bem como, a caracterização supercondutora destes materiais.

No capítulo 9 apresentamos as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros, onde são discutidas as implicações dos resultados obtidos, visando perspectivas imediatas para a otimização das propriedades de todas as amostras estudadas.

Também, com a intenção de facilitar a leitura e compreensão do texto, que de certa forma é carregado de diversas informações, é dedicada certa atenção na elaboração de alguns Apêndices no final deste texto.

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

Revisão Conceitual: Parte I

2.1 Materiais Pirocloros

Os materiais denominados pirocloros são formados por compostos isoestruturais ao mineral deste nome, o $(NaCa)(NbTa)O_6F$ (F pode ser substituído por OH). Este mineral foi descoberto por Woehler em 1826 [11] e seu nome é derivado do grego pyros, que significa fogo, e khloros, que significa verde, já que o mineral adquire esta coloração quando é aquecido.

O composto com estrutura tipo pirocloro, representado por $A_2B_2X_6Z$, cristaliza numa estrutura cúbica de face centrada (grupo espacial $Fd-3m$) com oito moléculas de $A_2B_2X_6Z$ no seu interior [12]. Em geral o elemento X pode ser: O , S e F ; o elemento Z pode ser: O^{2-} , OH^{1-} , F^{2-} e H_2O ; na classe dos óxidos pirocloros $A_2B_2O_6Z$, o elemento B apresenta ampla possibilidade de estados de oxidação: III (Al e Fe), IV (Si , Ti , Zr , Mn , Rh , Ir , Os , Ru , Pd e Pt), V (Sb , V , Nb , Ta , Ir , Os e U) e VI (Te , Cr , Mo e W). Finalmente o elemento A pode variar desde os elementos com estado de oxidação I (Na , K , Rb , Cs , Tl , Ag e H), passando por II (Ca , Sr , Ba , Sn , Pb , Cd e Hg) e III (In , Tl , Bi , Sc e Ln) até IV (Pb) [13].

Portanto, devido ao grande número de espécies atômicas que podem ocupar os diferentes sítios da estrutura dos pirocloros, muitos compostos possuem esta estrutura, permitindo que diversas propriedades físicas sejam observadas nesta família. Nesta tese, só os cátions A^{3+} e B^{4+} são estudados.

As propriedades elétricas dos pirocloros vão desde altamente isolante, passando por semicondutores e indo ao comportamento metálico, com alguns compostos exibindo uma transição metal para semicondutor e ainda supercondutividade. Em relação ao caráter magnético, vários comportamentos foram relatados, tais como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos

e antiferromagnéticos [14, 15].

2.2 Descrição da estrutura cristalina

Alguns compostos pertencentes ao grupo de materiais com estrutura pirocloro III-IV podem ser representados genericamente pela fórmula química $A_2B_2O_7$. Como pode ser visto na Figura 2.1, o sítio A é geralmente ocupado por um elemento terra rara (trivalente) coordenado com oito íons de oxigênio como vizinhos mais próximos; enquanto o sítio B é ocupado por um metal de transição tetravalente coordenado com seis oxigênios como vizinhos mais próximos [16].

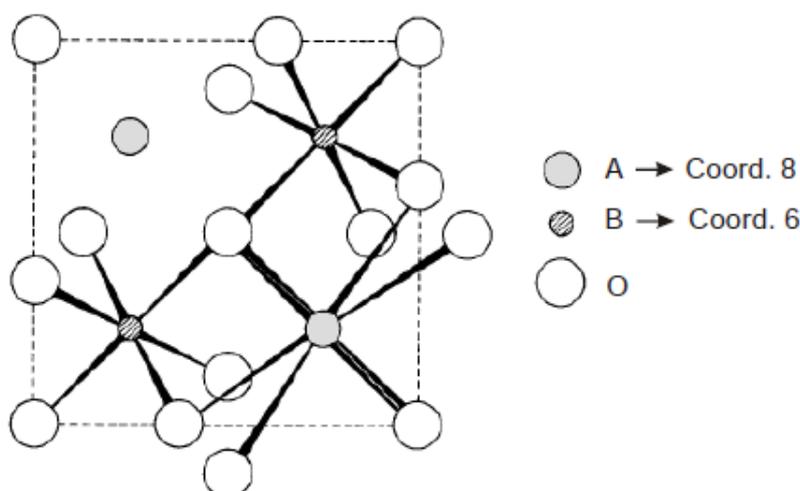


Figura 2.1 Estrutura do pirocloro baseado na fórmula geral $A_2B_2O_7$, exibindo a coordenação 6 do átomo B e a coordenação 8 do átomo A [16].

Há um grande número destes óxidos reportados na literatura. Isto se deve à existência de muitos cátions A^{3+} e B^{4+} com raios iônicos adequados para a formação da estrutura do pirocloro que satisfazem o critério de estabilidade de Shannon [17], onde a razão entre os raios iônicos $RR = (r_{A^{3+}}/r_{B^{4+}})$ deve ter valor entre 1,46 e 1,80. A estrutura pirocloro é composta por dois tipos de poliedros de coordenação; tetraedros e octaedros.

A célula unitária da estrutura pirocloro cúbica ilustrada na Figura 2.2, consiste de octaedros de BO_6 conectados pelos vértices, onde o cátion B está localizado no centro desses octaedros

e os oxigênios localizados nos vértices; os cátions *A* estão ligados a um par de átomos *O* interconectados pelas extremidades [18, 19].

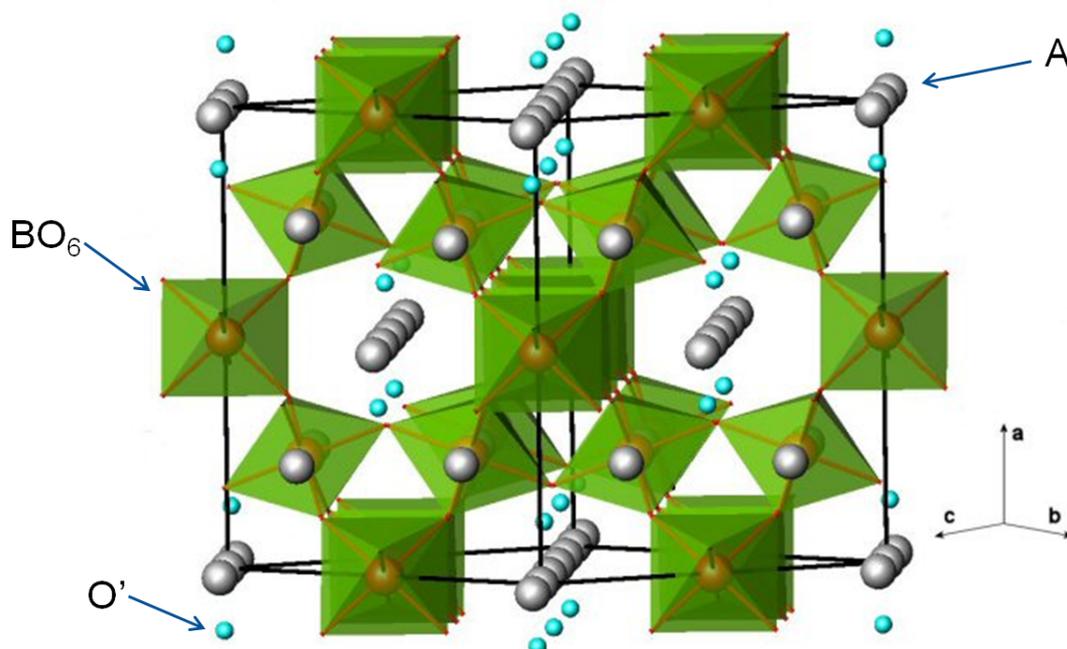


Figura 2.2 Ilustração da célula unitária da estrutura pirocloro cúbica, mostrando arranjos BO_6 interconectados pelas extremidades, cátions posicionados no centro dos octaedros BO_6 e OA_2 interconectados pelas extremidades [19].

Outra maneira de definir um pirocloro é descrevendo a sua estrutura como uma rede de tetraedros interligados [20], onde os sítios *A* e *B* formam duas sub-redes tetraédricas que se entrelaçam mutuamente.

Na Figura 2.3 apresentamos a estrutura do cristal pirocloro, com a sub-rede tetraédrica dos átomos de rutênio ocupando o sítio *B*. Os rutênios formam tetraedros regulares (B_4), vazios no centro, onde cada átomo está localizado em um vértice. Cada tetraedro é ligado pelo vértice a outro B_4 . Semelhantemente aos átomos *B*, os átomos *A* posicionam-se em vértices de tetraedros cujos centros contêm um átomo *O*. Assim, a estrutura pode ser compreendida como baseada em duas redes B_4 e A_4O que se interpenetram.

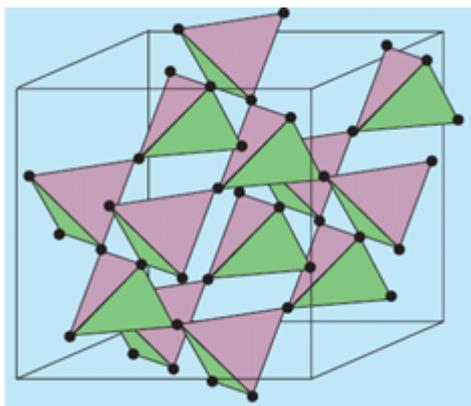


Figura 2.3 Estrutura do cristal $A_2Ru_2O_6O$ mostrando somente a sub-rede tetraédrica dos átomos magnéticos de rutênio [7].

2.3 Descrição da estrutura magnética dos pirocloros

Grande atenção tem sido dada a pirocloros com propriedades elétricas e magnéticas que podem, em princípio, ser usadas em aplicações tecnológicas [21, 22, 23]. Conforme descrito na seção anterior, no pirocloro os cátions A e B pertencem a duas sub-redes tetraédricas que se entrelaçam independentemente. Quando qualquer um desses sítios é ocupado por uma espécie magnética, estamos em presença de um sistema magnético que pode ser frustrado devido à geometria, comumente denominada de frustração geométrica [3, 9, 24, 25].

A palavra frustração foi introduzida para descrever a situação onde um spin (ou certo número deles) no sistema não encontra uma orientação que satisfaça inteiramente a todas as interações com os seus vizinhos.

Por exemplo, um caso simples de frustração geométrica local é um arranjo de três spins idênticos num triângulo equilátero interagindo antiferromagneticamente (AFM) entre si, como apresentado na Figura 2.4, onde se descrevem seis estados energeticamente degenerados. A energia de interação entre dois spins é minimizada quando todos eles estão alinhados antiparalelamente, porém a energia de interação dos três pares de spin não pode ser satisfeita simultaneamente, ou seja, nenhuma configuração de spin atende às seis possíveis configurações antiferromagnéticas com os vizinhos mais próximos. Entretanto a energia total do tripleto é a mesma para as seis prováveis configurações de spin.

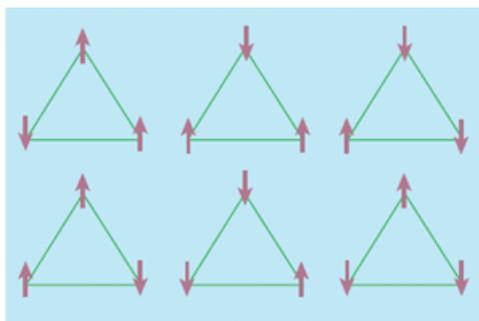


Figura 2.4 Seis arranjos de spin identicamente frustrados, numa rede triangular.

Para redes contendo elementos não-triangulares, tais como rede quadrada, rede cúbica simples, o estado fundamental é a configuração em que cada spin é antiparalelo aos vizinhos, isto é, todas as ligações AFM são satisfeitas completamente. Para redes contendo triângulos elementares, tais como as redes triangulares e a rede fcc (cúbica de face centrada), não é possível construir um estado fundamental onde todas as interações sejam completamente satisfeitas (Figura 2.5(a)).

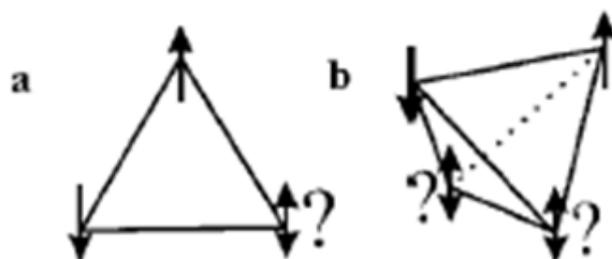


Figura 2.5 Estruturas Frustradas: (a) o triângulo equilátero e (b) o tetraedro [24].

A Figura 2.5(b) demonstra o que ocorre num tetraedro onde a interação AFM é entre vizinhos mais próximos. Uma fração de $1/2$ do número total de spins é frustrada nessa configuração [25]. Uma importante característica microscópica da frustração é que a ordem magnética de longo alcance é suprimida por uma configuração local de spins no tetraedro sujeito à condição $\sum_i S_i = 0$, onde a soma é sobre todos os spins em um único tetraedro [25]. Exemplos de pirocloros geometricamente frustrados são os $Gd_2Ti_2O_7$, $Gd_2Sn_2O_7$ [26].

Alguns exemplos de redes hexagonais e tetraédricas frustradas são mostrados na Figura 2.6. Nestas configurações três das redes apresentadas são tomadas como padrão, entre elas encontram-se, a rede Kagome, a rede tetraédrica e a rede de tetraedros pirocloro propriamente dita [25].

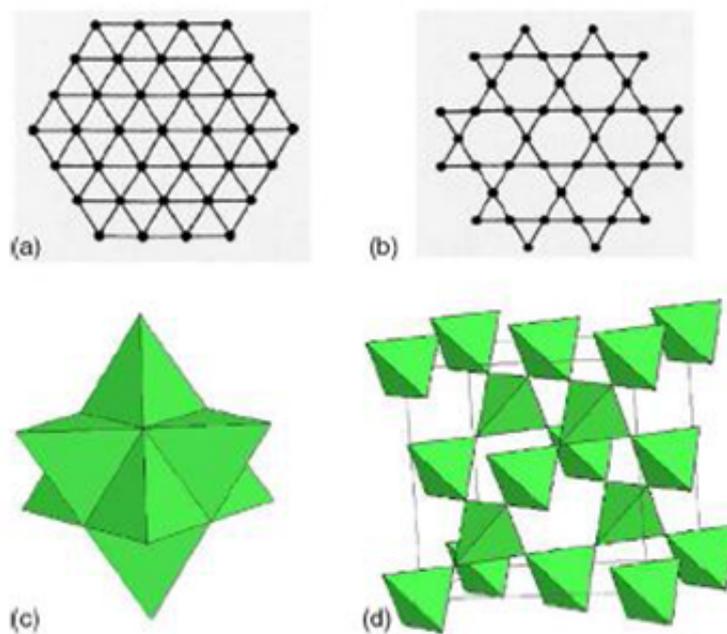


Figura 2.6 Redes geometricamente frustradas: (a) hexagonal; (b) Kagome; (c) tetraédrica; (d) pirocloro [25].

As propriedades magnéticas destas redes apresentam um grande número de efeitos incomuns devido à estreita relação entre a estrutura e a dinâmica de spin. O mais notável é que muitos compostos apresentam uma transição vidro de spin com ausência de ordenamento magnético de longo alcance [4]. Microscopicamente, o estado vidro de spin (*spin glass em inglês*) é caracterizado pelo congelamento dos spins abaixo de uma temperatura de transição chamada T_f (*Freezing temperature*) ou T_G (*Glass transition temperature*), em um padrão completamente aleatório [27, 24, 25]. Isto porque os íons magnéticos se localizam nos vértices de uma rede tetraédrica; como consequência, observa-se um grau extremamente elevado de frustração magnética por conta da geometria.

Existem outras configurações que podem estar presentes em sistemas com estrutura piro-

cloro tipo frustrado, mesmo dentro de um estado de vidro de spin, mas são menos comuns. Estas configurações são conhecidas como líquido de spin e gelo de spin (*spin liquid* e *spin ice* em Inglês).

O estado de líquido de spin difere do vidro de spin no sentido de que não é observada nenhuma temperatura T_G de transição, ou seja, os spins, ou uma grande fração deles, permanecem em estado dinâmicos até as temperaturas mais baixas. Esse estado foi observado no material $Tb_2Ti_2O_7$ [28, 29] e no $Pr_2Ir_2O_7$ [30].

A configuração do gelo de spin está presente em pirocloros como: $Ho_2Sn_2O_7$ [31], $Tb_2Sn_2O_7$ [32], $Sm_2Mo_2O_7$ [33], $Pr_2Ir_2O_7$ [34] e $Pr_2Sn_2O_7$ [35, 36]. Nesses compostos a configuração de equilíbrio é semelhante à estrutura do gelo; daí o nome gelo de spins. Na estrutura do gelo, os oxigênios formam redes tetraédricas e a distribuição dos hidrogênios na estrutura é de forma que dois deles estão mais próximos e dois mais afastados de cada íon oxigênio (Figura 2.7(a)). Em termos das posições dos hidrogênios nos tetraedros, dois estão dentro e dois fora. Essas regras de distribuição ficaram conhecidas como regras do gelo ("2in-2out").

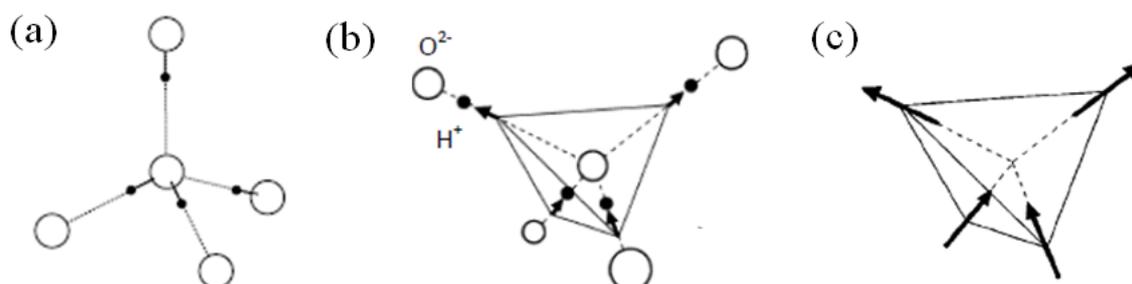


Figura 2.7 (a) Arranjo estrutural dos átomos de oxigênio e hidrogênio no gelo; (b) Estrutura do gelo onde os vetores representam o deslocamento dos hidrogênios, o que caracteriza a regra do gelo; (c) Configuração do estado gelo de spin; os spins seguem a regra "2in-2out" [3, 25].

No estado gelo de spin dois dos momentos magnéticos dos íons apontam para dentro e dois para fora do tetraedro. Na Figura 2.7 vemos a analogia entre a estrutura do gelo, onde em (b) as setas representam vetores deslocamento dos hidrogênios a partir da distância média entre oxigênios e em (c) o posicionamento dos spins nos tetraedros da rede magnética.

A partir da descoberta desta propriedade nos pirocloros, muitos estudos têm sido dirigidos para a obtenção de novos materiais apresentando esse comportamento, abordando, entre outras

características, a dinâmica de spins em baixas temperaturas, o que mais recentemente levou à proposta da existência de monopólos magnéticos com base em partículas oriundas destes materiais [37].

2.4 Interesses e aplicações

Atualmente os pirocloros representam uma parte importante das atuais pesquisas tanto em física do estado sólido, quanto em química e em ciência de materiais. A utilidade destes óxidos aparece em vários dispositivos e outras aplicações, sendo devida às suas propriedades, elétricas, magnéticas, ópticas e seu comportamento catalítico. Essas propriedades são normalmente controladas pelos seguintes parâmetros: tamanho iônico, polarizabilidade dos íons e configuração eletrônica.

Uma considerável atenção tem sido dada para a pesquisa sobre os novos catalisadores sem metais nobres para a conversão dos gases resultantes da combustão em motores de veículos. Esses catalisadores promovem a combustão catalítica do metano, o que permite a geração de energia, utilizando turbinas a gás com uma maior eficiência e minimiza as emissões ambientais de poluentes como o CO e NO_x . Sistemas de novos pirocloros com $TR_2M_{2/3}Nb_{4/3}O_7$ ($TR = Nd, Sm, Eu; M = Cu, Co, Zn$) foram desenvolvidos para possuir uma determinada atividade catalítica para a reação de oxidação do monóxido de carbono e do propileno [38]; já os sistemas zirconatos como $La_2Zr_2O_7$ e $La_2TM_{0.3}Zr_{1.7}O_{7-\delta}$ ($TM = Fe, Mn$ e Co) foram investigados como catalisadores para combustão de metano em moderadas e altas temperaturas [39].

A célula combustível (constituídas por eletrólitos à base de zircônia) é outra tecnologia que utiliza o hidrogênio e o oxigênio para gerar eletricidade com alta eficiência, liberando também vapor d'água quente resultante do processo químico na célula combustível, eliminando, assim, a emissão de poluentes na atmosfera. Sólidos eletrólitos à base de Zircônia continuam a ser objeto de estudo, porque zircônia dopada com terras-raras ou de óxidos alcalino-terrosos possui alta condutividade iônica, sendo amplamente usados para produzir essas células combustíveis. Os materiais apropriados para células combustíveis são os que possuem alta condutividade

iônica, como por exemplo, $Gd_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ [40, 41].

Existem também outros interesses nos pirocloros que vêm crescendo nos últimos anos, entre eles está o Recobrimento para Barreira Térmica (RBT). Os pirocloros zirconatos com terras raras [42, 43, 44, 45, 46] são uma classe de cerâmica de baixa condutividade térmica, usados para proteger e isolar componentes de metal quente em pré-seção de turbina a gás. Seu uso pode resultar em uma diminuição da temperatura de até 300°C na superfície do metal, melhorando a durabilidade do componente metálico e o desempenho do motor. A durabilidade destes recobrimentos, quando submetidos a condições de operação, é determinada por sua resistência à fadiga térmica.

Outro interesse substancial no uso de materiais com estrutura do tipo pirocloro ($A_2B_2O_7$) é nas usinas de produção de energia nuclear. Elas têm um impacto importante sobre os ciclos de combustível nuclear e eliminação de resíduos radioativos, tendo uma implicação direta nos problemas de conservação de lixo radioativo. Assim, a fabricação de cerâmicas para imobilização de actinídeos, particularmente plutônio, é de suma importância, sobretudo de um ponto de vista ambiental. Os materiais que podem facilmente acomodar plutônio são os pirocloros Zirconatos, $Gd_2Zr_2O_7$ e $Er_2Zr_2O_7$ [47].

2.5 A família $TR_2Ru_2O_7$

A estrutura do pirocloro com rutênio ocupando o sítio B (Ru -pirocloro) e um terra rara ocupando o sítio A , foi extensamente estudada devido a sua estabilidade e propriedades físicas diversas, excelentes para aplicações tecnológicas [48, 49]. Por exemplo, o $Y_2Ru_2O_7$ é um isolante e o $Bi_2Ru_2O_7$ é um metal. Por outro lado, $Tl_2Ru_2O_7$ mostra uma transição metal-isolante acompanhado por uma mudança estrutural em $T \sim 125 K$ [50]. Os estudos feitos indicam que, em geral, os rutenatos com estrutura tipo pirocloro apresentam transições metal-semicondutor dependendo da quantidade de vacâncias do oxigênio e das condições de síntese [51].

Foi reportado que os compostos $Nd_2Ru_2O_7$, $Sm_2Ru_2O_7$ e $Eu_2Ru_2O_7$ apresentaram um comportamento de vidro de spin abaixo da temperatura de transição de 150 K, 135 K e 120 K,

respectivamente. Foi também observado que esse estado pode coexistir com um fraco estado ferromagnético quando a temperatura é reduzida abaixo de 20 K [52, 53]. Medidas de transporte elétrico revelaram que os rutenatos terras raras com $A = Pr, Nd, Tb, Y, Yb, Lu$ exibem um comportamento semicondutor [48, 49]. Além disso, estes compostos apresentam momentos magnéticos localizados em ambas as posições A e B , com exceção para $A = Y, Lu$.

Embora uma ampla variedade de rutenatos terras raras tenha sido explorada, um pequeno número de estudos envolvendo o composto $Gd_2Ru_2O_7$ tem sido conduzido. Sabe-se que este composto tem uma transição magnética de um estado paramagnético para antiferromagnético, acompanhada por uma pequena diferença entre as susceptibilidades magnéticas FC (*Field cooling*) e ZFC (*Zero Field cooling*) [54]. Em um dos poucos relatos sobre o comportamento magnético desse material foi realizado um estudo utilizando a técnica de Mössbauer a baixa temperatura. Neste estudo tanto o rutênio como o gadolínio foram analisados e concluiu-se que eles estão magneticamente ordenados [54].

Como observado, recentes estudos têm descrito as propriedades magnéticas dos pirocloros $A_2Ru_2O_7$, utilizando íons magnéticos e não magnéticos no sítio A , enfatizando se a resposta magnética deve-se apenas às interações entre os momentos magnéticos do Ru ou se os spins dos elementos situados em A também interferem nas propriedades magnéticas, o que torna esses óxidos tipo pirocloros importantes objetos de pesquisa em diversas áreas. Esta é a principal razão do interesse deste trabalho, onde é proposta a produção de três pirocloros já conhecidos ($Gd_2Ru_2O_7$, $Y_2Ru_2O_7$ e $Ho_2Ru_2O_7$), e de duas séries, até o nosso conhecimento, inexistentes: $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ e $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$, com $0 \leq x \leq 2$. A possibilidade de fazer estes materiais por um método de estado sólido que leve a uma melhoria das propriedades morfológicas e estruturais dos óxidos torna-se o objetivo inicial.

Revisão Conceitual: Parte II

3.1 Materiais Intermetálicos

Quando misturamos elementos químicos e obtemos um novo composto com propriedades metálicas, temos uma liga, que pode ter mais de uma fase. As ligas metálicas fazem parte de uma classe de materiais cujo corpo é constituído de misturas de metais e não-metais preparados por meio de fusão dos componentes, seguido de uma etapa de resfriamento [55]. Essa mistura pode ser como o aço (liga de Fe e C), que tem duas fases, a ferrita ($\alpha - Fe$) e a cementita (Fe_3C). Existem também combinações de metais, como Cu e Zn , produzindo o latão, que apresenta diversas propriedades, dependendo da proporção de cada metal na liga.

Dentre as ligas, temos os compostos intermetálicos que é a designação genérica atribuída às fases intermetálicas ou a compostos resultantes da combinação de dois ou mais metais que formam diferentes tipos de classes de materiais [10].

A maioria dos compostos intermetálicos são sistemas binários, com fórmula A_mB_n onde m e n são inteiros [56]. Assim, os elementos "A" e "B" podem ser classificados com diferente composição estequiométrica, de diversos tipos: A_3B , A_2B , A_2B_3 , A_5B_3 , A_7B_6 e AB e diferentes estruturas cristalinas podem ocorrer. Podemos observar na Figura 3.1 um diagrama de fases binário $Nb-B$ [57], onde temos cinco compostos intermetálicos (NbB_2 , Nb_3B_4 , Nb_5B_6 , NbB e Nb_3B_2).

Os compostos intermetálicos podem ser formados através de uma reação eutética, peritética ou por uma transformação em um máximo congruente.

As reações eutética e peritética envolvem três fases em equilíbrio. Na eutética, mediante resfriamento, uma fase líquida (L) se transforma em duas outras fases sólidas (α e β), conforme

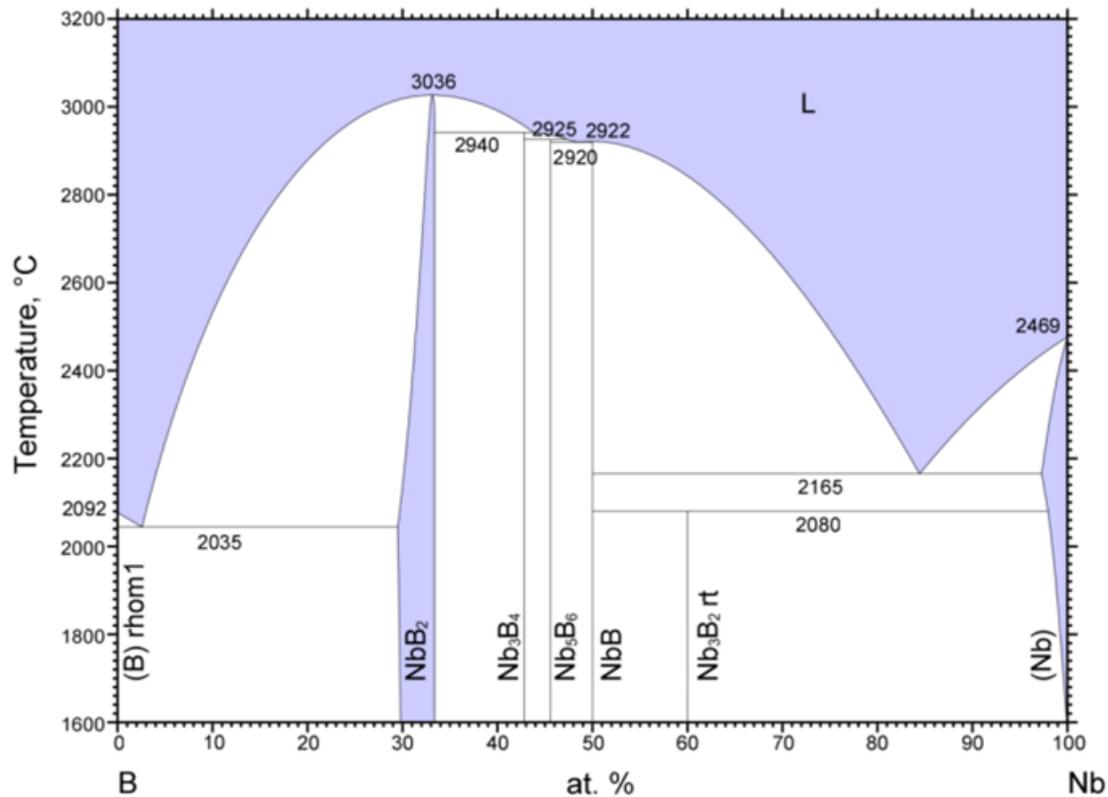
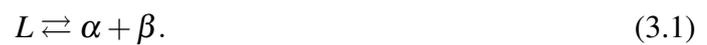


Figura 3.1 Diagrama de fases de Nb-B [57].

a reação:



Já na peritética, mediante resfriamento, uma fase líquida (L) e uma sólida (α) se transformam em outra fase sólida (β), como segue:



E uma mudança de fases é denominada congruente quando uma fase se transforma diretamente em outra fase sem que ocorra qualquer alteração na composição durante esta transformação.



Da Figura 3.1 vemos que em uma composição do líquido com aproximadamente 90% de Nb , temos uma reação eutética, onde $L \rightleftharpoons B + NbB_2$. Já o composto Nb_3B_2 surge a partir de uma reação peritética, onde $L + NbB \rightleftharpoons Nb_3B_2$. Já o composto NbB_2 e o NbB crescem a partir de uma fusão congruente [57, 58].

Esses compostos intermetálicos têm uma estrutura em que os átomos da liga assumem posições específicas na rede cristalina. Mecanicamente, podem ser duros ou frágeis. E são formados de acordo com a estabilidade termodinâmica de certos tipos de estruturas cristalinas. Essa estabilidade pode estar relacionada com fatores geométricos, eletrônicos e eletroquímicos e ligações químicas. Como existem diversas variáveis, a estrutura desses materiais tende estabelecer a maior simetria possível, o maior empacotamento e o maior número de conexões entre os átomos [59]. Portanto, de acordo com o diagrama de fase binário apresentado acima, pode-se notar a variedade de fases que podem surgir da combinação de elementos metálicos, dependendo da estequiometria e da temperatura de síntese.

3.2 Descrição da estrutura cristalina dos diboretos binários

Compostos intermetálicos compõem uma gama de materiais com arranjo atômico de longa distância, possuindo propriedades de grande interesse como ponto de fusão relativamente alto, comparado com o ponto de fusão de materiais metálicos, baixa densidade e boa resistência a altas temperaturas [60]. Os intermetálicos de maior interesse e mais estudados na última década tem sido os chamados diboretos binários. Estes materiais são candidatos a supercondutores multibandas como o MgB_2 .

De acordo com a literatura [61], diboretos binários podem cristalizar em diferentes tipos de estruturas, mas a grande maioria são aqueles que apresentam a estrutura do tipo AlB_2 ,

hexagonal simples com grupo espacial $P6/mmm$ (número 191). Esta estrutura é mostrada na Figura 3.2.

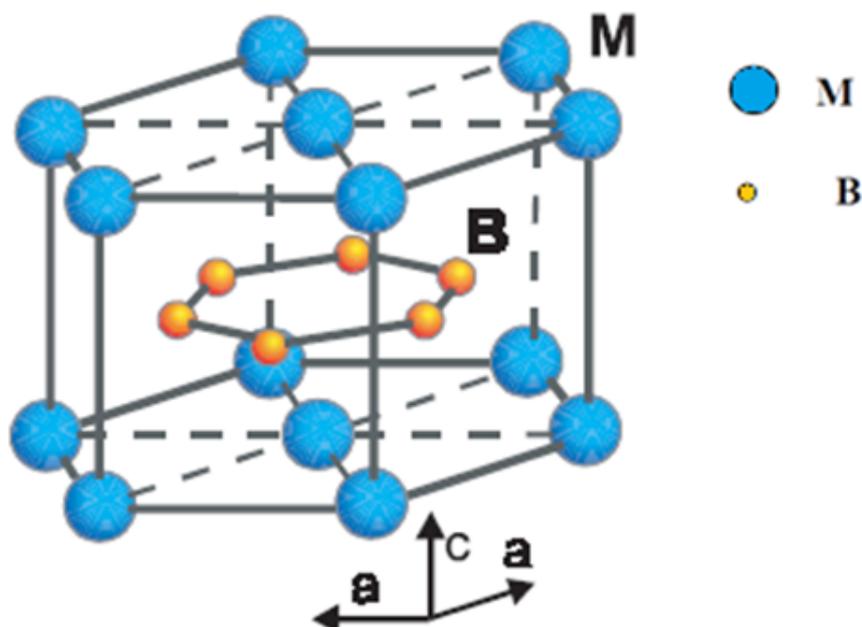


Figura 3.2 Estrutura cristalina dos diboretos.

De acordo com a notação proposta por Kiessling [62], a sequência de empilhamento é $MBMBMB$. . . Onde M indica uma camada plana de metal e B uma camada plana de boro. Cada átomo de metal tem seis vizinhos equidistantes de metal no seu plano e 12 átomos de boro equidistantes, seis na camada de cima e seis na camada inferior ao átomo de metal. A posição dos átomos do metal é tal que a projeção de sua localização coincide com o centro dos hexágonos formados pelos átomos de B. Do mesmo modo, cada átomo de boro tem três vizinhos mais próximos no seu plano e, além disso, formam seis ligações de boro-metal em planos adjacentes [63].

Algumas características dos diboretos do tipo AB_2 são [64]:

- Todos os compostos apresentam uma razão c/a maior do que 1,0, sendo a maior encontrado para UB_2 ($c/a = 1,273$) e a menor para MnB_2 e MoB_2 , $c/a \sim 1,010$;

- A maior parte destes compostos é formada a partir da fase líquida, quer por meio de reações congruentes ou peritética, vários deles apresentando um ponto de fusão acima de 3000°C , ou seja, TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 e TaB_2 . O menor ponto de fusão encontrado foi para o AlB_2 que funde incongruentemente em 965°C ;
- de acordo com a literatura [65, 66], com a exceção de NbB_2 e TaB_2 , todos esses compostos são diboretos estequiométricos ou apresentam uma pequena faixa de homogeneidade ($<3\%$): TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 .

3.3 A família AlB_2 e a supercondutividade

Durante as três últimas décadas, a pesquisa em supercondutividade tem sido dedicada principalmente a descrever e entender as propriedades físicas e químicas dos sistemas contendo óxidos de cobre. Isto ocorre porque as temperaturas de transição supercondutoras nestes sistemas são bastante elevadas e, assim sendo, abrem a possibilidade de varias aplicações tecnológicas da supercondutividade. Contudo, a complexa estrutura cristalina, em combinação com a natureza multicomponente dos cupratos, tem dificultado a compreensão detalhada da origem microscópica da supercondutividade de alta temperatura crítica.

Em contraste, neste período a pesquisa em supercondutores intermetálicos mereceu pouca atenção até que, em 1994, foram descobertas novas classes de compostos supercondutores, os borocarbeto (RE) – $(TM)_2B_2C$, onde $RE = Y, Lu, Er, Dy$ ou terras raras, e $TM = Ni$ or Pd [67, 68], com temperaturas críticas relativamente altas ($T_c \sim 23\text{ K}$ para o YPd_2B_2) [68]. Houve, desde então, um renovado interesse nos supercondutores intermetálicos, o qual encorajou o estudo da supercondutividade em materiais possuidores de átomos leves, tais como B, C, N, H , etc.

Neste contexto, compostos intermetálicos binários do tipo MB_2 (M = metal), vêm sendo estudados sistematicamente, desde a sua descoberta, por apresentarem uma grande diversidade de propriedades físicas, como por exemplo, a supercondutividade. O primeiro supercondutor encontrado que cristaliza na estrutura protótipo AlB_2 foi reportada em 1951 por Hulm e Ma-

tias [69]. Neste trabalho os autores mostraram que o composto NbB_2 com deficiência de B ($NbB_{1,94}$) apresenta uma temperatura crítica próxima de $1,2 K$.

Em janeiro de 2001 J. Nagamatsu e colaboradores [70] anunciaram a descoberta de supercondutividade com temperatura crítica de $39 K$ no composto diboreto de magnésio (MgB_2), reafirmando a esperança na obtenção de materiais supercondutores mais simples que os cupratos e com alto T_c .

Embora a temperatura crítica do MgB_2 seja significativamente mais baixa que a temperatura de transição da maioria dos cupratos supercondutores, o valor encontrado é suficientemente elevado para motivar expectativas de uso tecnológico, como os instrumentos de ressonância magnética (MRI) de última geração [71]. A Figura 3.3 mostra o novo modelo de instrumento de ressonância magnética, ele é chamado MrOpen e o seu design em forma de U, possibilita eliminar a claustrofobia dos pacientes [72].



Mr Open The MRI 0.5T cryogenic free magnet

Figura 3.3 Ímã MRI aberto utilizando o MgB_2 [72].

De fato, o MgB_2 possui um T_c duas vezes superior aos valores observados nos supercondutores intermetálicos do tipo A15 (ex.: filme de Nb_3Ge ($T_c = 22,3 K$) [73], Nb_3Sn ($T_c = 18,2 K$) [74], V_3Si ($T_c = 16,8 K$) [75]). Além disso, trata-se de um composto com características estruturais e químicas muito mais simples do que as dos cupratos supercondutores de alta tem-

peratura crítica, oferecendo, assim, a possibilidade de estudo e aplicações de uma nova classe de materiais supercondutores.

Vários estudos teóricos e experimentais foram feitos numa série de diboretos contendo elementos metálicos s-p do tipo MB_2 ($M = Li, Be, Al$) ou metais de transição ($M = Sc, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, Nb$). Contudo, poucos dentre estes diboretos mostraram-se supercondutores.

Houve várias previsões teóricas de um aumento de T_c por substituições químicas na subrede do Mg e do B [76, 77]. Houve relatos experimentais de substituição de Mg por Al [78, 79], Li [80, 81], Si [80], Mn [82], 3d metais de transição [83, 84, 85], e os metais de transição 4d [86], $MgB_{2-x}C_x$ [87], entre outros. Quase todas as substituições levaram a uma diminuição na T_c , com exceção a substituição com Zn [85], que não apresentou nenhuma mudança na temperatura crítica, mesmo com 30% de substituição.

Kwon *et al.* [88] previram uma possível transição supercondutora acima de 50 K nos pseudos-compostos AgB_2 e AuB_2 . Toda via, esse resultados não foram confirmados experimentalmente. Algo semelhante é observado nos diboretos de metais de transição, como o VB_2 onde a presença de supercondutividade não foi observada [89].

Além desses fatores, a dificuldade na reprodução dos resultados encontrados por diferentes autores sugere que o desvio da estequiometria ideal pode ser um fator decisivo na supercondutividade destes materiais. Tal evidência já havia sido observada em 1970 por Cooper e colaboradores [90], esses autores mostraram que NbB_2 bem como o MoB_2 podem apresentar supercondutividade. No entanto, NbB_2 estequiométrico não apresentou um comportamento supercondutor, mas a adição de excesso de boro para uma composição nominal de $NbB_{2,5}$ rendeu grande volume supercondutor observado em 3,87 K, determinado a partir da medição do calor específico. Yamamoto *et al.* [91] observaram uma T_c de 9,2 K em amostras de NbB_2 sintetizadas sob alta pressão. Posteriormente, este resultado foi reproduzido por Kotegawa *et al.* [92].

Na sequência, Leyarovka e Leyarovski [93], ao trabalharem com diboretos com estrutura do tipo MB_2 ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr$ e Mo), só observaram supercondutividade em 0,62 K no sistema NbB_2 . Uma transição supercondutora em 7,45 K foi observada na amostra com composição de $MoB_{2,5}$, indicando que o resfriamento rápido compelia a estrutura a acomodar

o excesso de boro.

Kaczorowski e colaboradores [94] revelaram a descoberta de uma transição supercondutora em $T_c = 9,5 K$ para o TaB_2 não observado nenhum traço de supercondutividade para a série TiB_2 , HfB_2 , VB_2 , NbB_2 e ZrB_2 . Gasparov e colaboradores [95], contrariando o resultado de Leyarovka e Leyarovski [93], encontraram supercondutividade no composto ZrB_2 com $T_c = 5,5 K$ e, simultaneamente, não confirmaram supercondutividade nos sistemas TaB_2 e NbB_2 . Entretanto, esses resultados parecem não ser consistentes, uma vez que comportamento supercondutor em ZrB_2 e TaB_2 não foi confirmado por outros autores [96].

O estado supercondutor observado em $5,5 K$ no ZrB_2 , por Gasparov *et al.* [95] pode ser devido a presença de uma fase secundária, identificada como ZrB_{12} , que é um supercondutor conhecido que exibe T_c de $5,95 K$ [97], como podemos observar os difratogramas de raios X (Figura 3.4) das amostras ZrB_2 , NbB_2 e TaB_2 [95]. Observe que o difratograma do ZrB_2 possui muitos picos indexados como ZrB_{12} . Neste mesmo trabalho a supercondutividade no NbB_2 e no TaB_2 não foi observada.

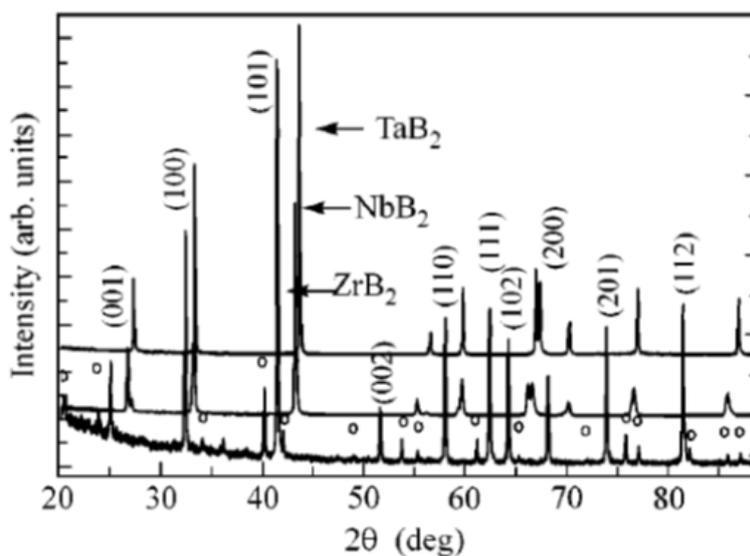


Fig. 1. X-ray θ - 2θ scan of ZrB_2 , NbB_2 , and TaB_2 pellets at room temperature. The cycles mark the reflections from cubic ZrB_{12} ($a = 7.388 \text{ \AA}$) impurity.

Figura 3.4 Difratograma de raio X da estrutura ZrB_2 [95].

Podemos confirmar a transição supercondutora na Figura 3.5, onde Gasparov *et al.* [98] mostraram a transição do $ZrB_{12} \sim 6 K$.

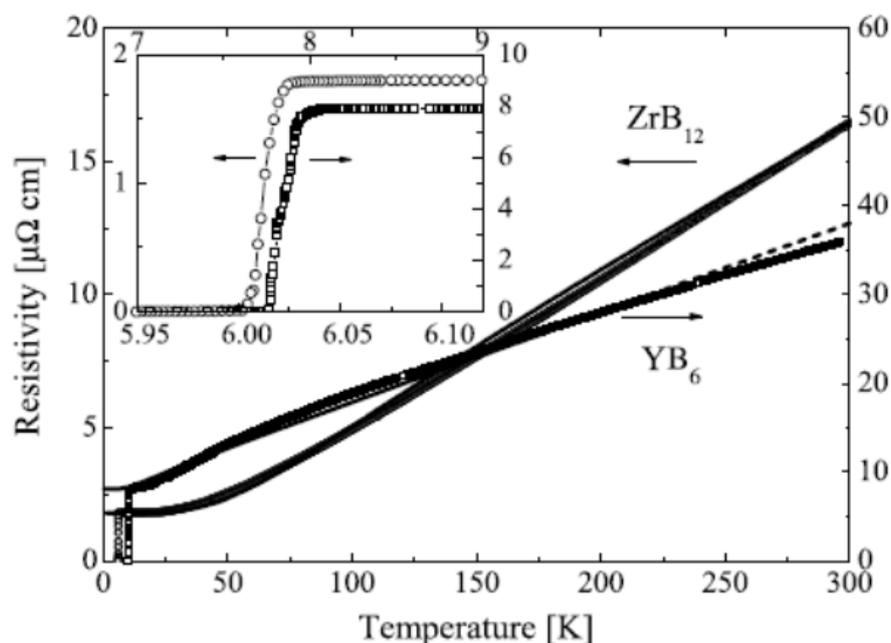


Fig. 1. Temperature dependence of $\rho(T)$ for ZrB_{12} and YB_6 . The solid lines are the BG t^5 model.

Figura 3.5 Curva de $R(T)$ da estrutura ZrB_{12} [98].

Já no TaB_2 o $T_c \sim 9,5 K$, observado na referência [94], pode estar relacionado com contaminação com Nb .

Pesquisas experimentais realizadas por Pereira e col [99] mostraram que não há transição supercondutora no composto ZrB_2 , eles estudaram o comportamento de $R(T)$ sob diversos valores de pressão aplicada (até 50 GPa). Trabalhos teóricos a respeito da densidade de estado e do diagrama de bandas do ZrB_2 [100] não mostraram a existência de um gap supercondutor nesse composto em 0 K. De fato, resultados de medidas de resistividade em função da temperatura feitas em monocristais do composto ZrB_2 não indicam a evidência do estado supercondutor [101].

Dentro deste contexto, composto MoB_2 também foi revisitado por L. E. Muzzy *et al.* [102], em que relatou um estudo sistemático sobre a substituição do Mo pelo Zr nas amostras de

$(Mo_{0,96}Zr_{0,04})_{0,88}B_2$ onde a estrutura AlB_2 é estabilizada e a supercondutividade pode existir na gama de temperatura crítica entre 5,9 e 8,2 K. Neste caso, os autores afirmam que a supercondutividade é fortemente dependente da estrutura de um defeito específico, tal como a que ocorre no composto NbB_2 .

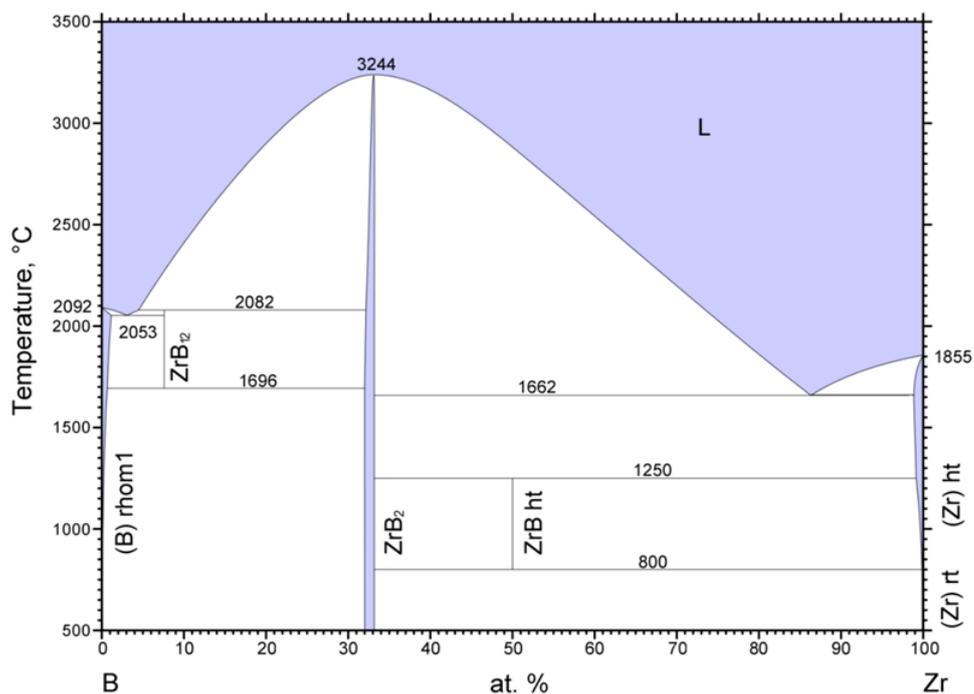
Embora Felner [103] tenha declarado que o BeB_2 não é supercondutor, de acordo com Young e colaboradores [104] a fase $BeB_{2,75}$ possui resistência elétrica nula abaixo de $T_c = 0,7$ K.

Recentemente, Renosto e colaboradores [105] realizaram um estudo sistemático das amostras policristalinas de $Zr_{1-x}V_xB_2$, com x de 0,01 até 0,1. Todas as reflexões do difratograma de raios X foram indexadas como uma estrutura AlB_2 . Esses autores mostraram que o vanádio é capaz de induzir supercondutividade na matriz não supercondutora de ZrB_2 , com temperatura de transição supercondutora máxima $\sim 8,7$ K, para $x = 0,04$. As medidas realizadas sugerem um possível comportamento não convencional, que pode ser associado à existência de dois gap supercondutores.

Diante de todos esses questionamentos sobre a supercondutividade dos compostos com estrutura do tipo AlB_2 , percebe-se que a observação da transição supercondutora nestes sistemas pode estar relacionada a uma estrutura de defeitos favorável para o surgimento do parâmetro de ordem supercondutor. Esses aspectos motivaram a investigação da possibilidade de supercondutividade de soluções sólidas no sistema *Zr-B*.

3.4 O sistema binário *Zr-B*

O sistema binário *Zr-B* [106] apresenta três fases intermetálicas de composições: ZrB , ZrB_2 e ZrB_{12} . Entre as quais somente as ZrB_2 e ZrB_{12} são fases de equilíbrio cuja existência é bem estabelecida na literatura. Na Figura 3.6 é mostrado o diagrama de fases deste sistema. Observamos que a única fase que apresenta certo limite de solubilidade é a fase de estequiometria ZrB_2 . Esta fase cristaliza numa estrutura protótipo AlB_2 , a qual pode apresentar uma estrutura de defeitos tanto no sítio do *Zr* quanto no sítio do *B*, em torno da composição estequiométrica.



© ASM International 2006. Diagram No. 981019

Figura 3.6 Diagrama de fases de Zr-B [106].

O ZrB_2 exibe uma estrutura cristalina hexagonal de grupo espacial $P6/mmm$, representada pelo protótipo AlB_2 , com parâmetros de rede $a=b= 3,17 \text{ \AA}$ e $c= 3,53 \text{ \AA}$, como reportados por Fahrenholtz *et al.* [107]. Os átomos de Zr ocupam os sítios (0,0,0) formando a matriz hexagonal. Os átomos do B ocupam sítios (1/3, 2/3, 1/2) formando um plano hexagonal entre as camadas dos átomos de Zr.

Resultados preliminares, sugerem que a substituição parcial de Zr por Nb no composto ZrB_2 , pode produzir compostos com temperaturas de transição supercondutora, com T_c chegando a 8,2 K, tendo em vista que a fase ZrB_2 não é supercondutora. Este trabalho apresenta resultados que permitem afirmar que compostos com composição $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ podem apresentar T_c significativamente maior que o possível contaminante ZrB_{12} . Neste trabalho são discutidos os resultados de um estudo sistemático da substituição do zircônio por nióbio no composto ZrB_2 .

Materiais e métodos

O objetivo deste capítulo é descrever os processos de obtenção de amostras cerâmicas com composição $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, onde $M = Ho$ ou Y com valores de $0 \leq x \leq 2$, usando o método de reação em estado sólido; e obter as amostras intermetálicas da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, com valores de $0,01 \leq x \leq 0,05$, usando o método de fusão; onde detalhamos os procedimentos que seguimos para tais fins. Os fundamentos teóricos das técnicas experimentais usadas para a caracterização estrutural, microestrutural, magnética, elétrica e térmica das amostras são também descritos neste capítulo.

4.1 Preparação das amostras

4.1.1 Síntese das fases pirocloros

O ponto de partida deste trabalho foi a preparação do material $Gd_2Ru_2O_7$, segundo métodos já conhecidos na literatura [53, 54, 108]. Os compostos dopados com hólmio e ítrio, preparados pela primeira vez neste trabalho, foram obtidos por tratamentos térmicos semelhantes ao descrito na literatura para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ [108].

Para efeito de comparação, preparamos os materiais $Y_2Ru_2O_7$ e $Ho_2Ru_2O_7$, também já estudados por outros autores [9, 22, 109, 110, 111]. Com a preparação destes materiais foi possível estudar as mudanças estruturais, microestruturais e magnéticas introduzidas pela substituição do Gd por Ho ou Y no sítio A da estrutura pirocloro.

De acordo com Matveev e seus colaboradores [112], o óxido de rutênio absorve facilmente água e é volátil em temperaturas relativamente baixas. Portanto, algumas recomendações na síntese de rutenatos devem ser seguidas para evitar deficiência na estequiometria da reação. Por

exemplo:

(a) O pó de RuO_2 deve ser seco a 700 °C, pouco antes da pesagem, para evitar falha inicial na estequiometria, devido à forte natureza higroscópica do óxido de rutênio;

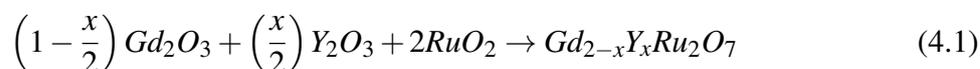
(b) A temperatura de calcinação não deve exceder 850 °C para evitar a sublimação de óxido de rutênio antes da formação de rutenatos estáveis.

Estas recomendações são essenciais para a síntese de qualquer rutenato, uma vez que a umidade da amostra aumenta significativamente a taxa de sublimação e, aparentemente, reduz a temperatura de início de sublimação [112].

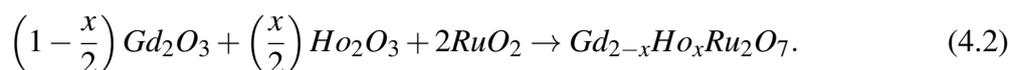
É importante notar que as variações dos componentes na estrutura pirocloro, através de substituições e dopagens, introduzem novas propriedades completamente diferentes nestes materiais [23, 2, 113]. Por esta razão, inicialmente, tentamos fazer amostras utilizando temperaturas relativamente baixas, afim de evitar a sublimação de óxido de rutênio e minimizar a possível ocorrência de fases indesejáveis. Observando estas dificuldades, iniciamos o processo de fabricação dos compostos.

As amostras aqui estudadas foram preparadas usando o método de reação de estado sólido: quantidades estequiométricas dos óxidos precursores Gd_2O_3 , RuO_2 , Y_2O_3 e Ho_2O_3 foram pesadas, misturadas e vigorosamente moídas para obtenção de um pó fino e homogêneo. O método de reação de estado sólido (também conhecido como método cerâmico) é muito utilizado na produção de cerâmicas, é um método simples e geralmente utiliza-se altas temperaturas de sinterização e longos tempos de tratamento para se obter uma melhor qualidade cristalina.

A preparação das amostras seguiu as estequiometrias das reações:



e



Os reagentes utilizados para a produção dos materiais são listados na tabela 4.1.

| Reagentes | Marca | Pureza |
|----------------------------------|---------|--------|
| Óxido de gadolínio (Gd_2O_3) | Aldrich | 99,9% |
| Óxido de rutênio (RuO_2) | Aldrich | 99,9% |
| Óxido de hólmio (Ho_2O_3) | REacton | 99,99% |
| Óxido de ítrio (Y_2O_3) | REacton | 99,99% |

Tabela 4.1 Reagentes utilizados para a produção das amostras.

O pó foi diluído em ácido nítrico concentrado (HNO_3), proporcionando uma melhor homogeneização dos óxidos. Em seguida, a mistura foi levada a uma chapa aquecedora, removendo assim o excesso de ácido. A remoção completa do ácido foi alcançada após tratamento térmico a 400 °C por 3 horas. Em seguida, o pó foi moído e calcinado a 850 °C por 24 horas; então, o pó resultante foi novamente moído e submetido à pressão para formar uma pastilha, e sinterizado a 1100 °C por 24 horas. Na Figura 4.1 é mostrado um fluxograma do processo de preparação das amostras, onde é evidenciada a rampa de aquecimento, sendo a taxa de 1°/min. A escolha dessa taxa foi essencial para a formação da estrutura pirocloro sem formação de fases secundárias.

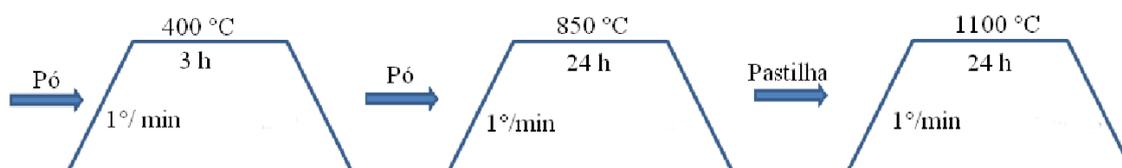


Figura 4.1 Processo de tratamentos térmicos e pastilhamento das amostras $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, onde $M = Ho$ ou Y , com valores de $0 \leq x \leq 2$.

Nos primeiros meses deste trabalho, foram testados várias tempos, temperaturas de síntese, taxa de aquecimento, até que o tratamento acima foi estabelecido. Este processo foi utilizado para todas as concentrações das amostras dopadas.

4.1.2 Síntese das fases intermetálicas

Os metais puros zircônio em placa, nióbio em placa e boro amorfo foram pesados em proporções estequiométricas apropriadas de percentual atômico em uma balança analítica (resolução 0,0001 grama). Em seguida, tais metais de alta pureza foram fundidos em um forno de arco voltaico equipado com eletrodo não consumível de Tungstênio e um cadinho de Cobre refrigerado com um sistema de fluxo contínuo de água à temperatura ambiente, onde foi estabelecido vácuo seguido de inserções de gás Argônio (*Ar*).

O processo de fusão é similar a um esquema de soldagem e ocorre através da interação de três partes importantes: o eletrodo de Tungstênio (cátodo), os metais os quais sofreram fusão (ânodo) e o plasma que foi liberado na forma de arco entre cátodo e ânodo. O plasma concentra o calor produzido pela transformação da energia elétrica através do arco elétrico já formado e promove então, a fusão dos metais. Foi necessário aplicar a máxima corrente e assim, garantir uma temperatura superior a 3000 °C, que é a temperatura de formação da fase desejada [106].

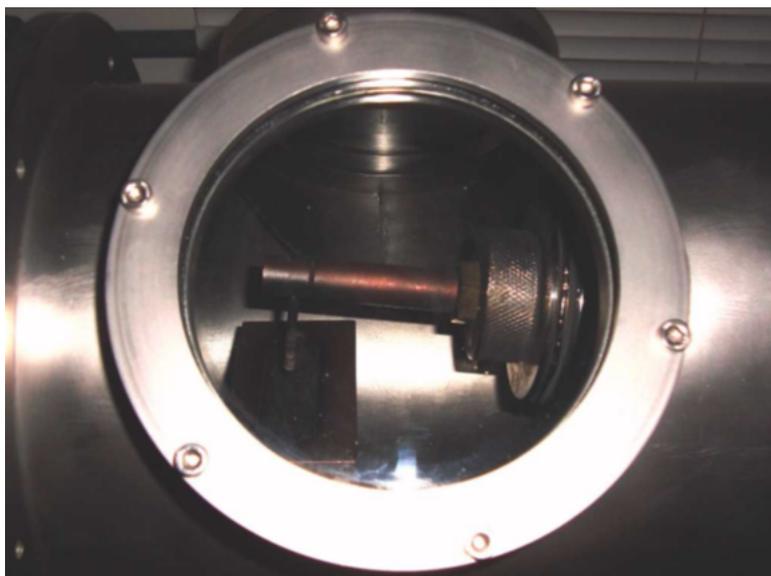


Figura 4.2 *Forno de arco voltaico. Vista lateral.*

O tempo de fusão dependeu da homogeneidade da amostra. Esta foi revirada cinco vezes dentro do cadinho com o auxílio do eletrodo de Tungstênio, de modo a garantir que todas as partes da amostra sofreram fusão. O processo de fusão foi concluído no momento em que um

grau de homogeneidade razoável da amostra foi alcançado.

A Figura 4.2 ilustra o forno de arco voltaico em posição lateral, o que permite visualizar o cadinho de Cobre, o eletrodo de Tungstênio e o sistema mecânico que permite a movimentação deste eletrodo.

4.2 Técnicas de caracterização utilizadas

As amostras foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X. Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld, usando o programa GSAS. O estudo da morfologia foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As propriedades magnéticas dos compostos foram estudadas mediante medidas de magnetização *dc* em função da temperatura. Nas seções seguintes cada uma dessas técnicas é brevemente descrita.

4.2.1 Difração de raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presentes nos materiais. Essa técnica permite determinar a simetria da rede cristalina da estrutura, determinar as fases presentes, calcular parâmetros de rede da célula cristalina, medir tamanho de grão, estudar defeitos da rede cristalina, verificar se um material é amorfo, etc.

A primeira explicação para o fenômeno da difração de raios X foi dada pelo físico australiano W. L. Bragg. Ele demonstrou que a difração de raios X obedecia a lei:

$$m\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.3)$$

hoje conhecida como Lei de Bragg. Na Eq.(4.3), θ é o ângulo de incidência, chamado ângulo de Bragg, m é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe de radiação e d é a distância interplanar.

A lei de Bragg nos diz que se a diferença de caminho entre dois feixes difratados por

diferentes planos cristalinos (Figura 4.3) for um múltiplo inteiro de comprimento de onda, ocorrerá uma interferência construtiva de ondas, produzindo um máximo na intensidade dos feixes difratados [114].

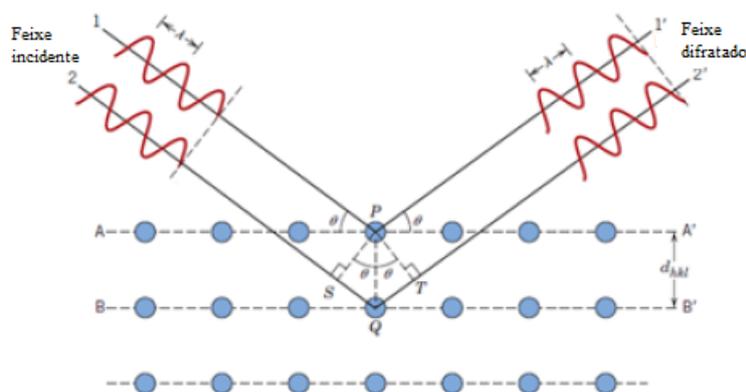


Figura 4.3 Esquema da difração de raios X em um cristal [114].

Existem vários métodos de difratometria de raios X utilizados para caracterizar amostras. O mais utilizado é com geometria de Bragg-Brentano, também conhecido como θ - 2θ . É usado para caracterizar amostras com uma orientação preferencial ou orientadas aleatoriamente. A Figura 4.4 mostra o funcionamento desse difratômetro. Verifica-se que o feixe de raios X, que tem sua origem na fonte T, é colimado e incide na amostra S, a qual se encontra no suporte S. A amostra está num ângulo θ e os raios X difratados num ângulo 2θ em relação à fonte T. No processo de medida, a amostra sofre movimento de rotação em torno de seu eixo O.

Para observar a evolução das fases cristalinas de nossos materiais e comprovar a formação dos compostos, todas as amostras foram analisadas por difração de raios X, utilizando um difratômetro Siemens D-5000 com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), em temperatura ambiente. Para avaliação de fases cristalográficas presentes e grau de cristalinidade, os difratogramas foram coletados numa varredura do ângulo de dispersão 2θ entre 10° e 90° , com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 20 segundos.

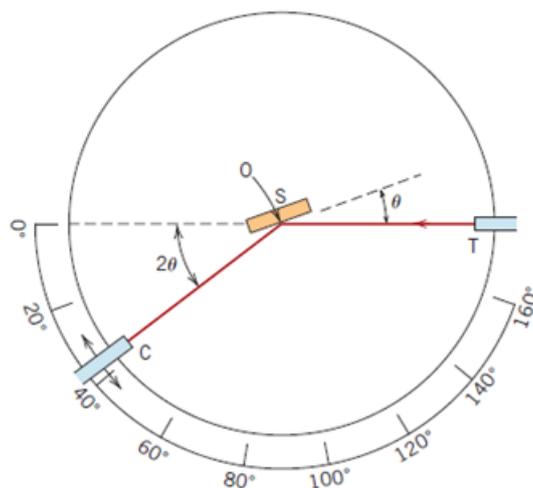


Figura 4.4 Esquema de um difratômetro de raios X, T é a fonte de raios X, S é a amostra, C é o detector e O é o eixo em torno do qual a amostra e detector giram [114].

4.2.2 Método de refinamento de Rietveld

O método de Rietveld é uma técnica utilizada para a determinação da estrutura cristalina e análise quantitativa de fases, através dos espectros de difração de raios X ou de nêutrons. Este método é baseado na comparação do espectro de difração de raios X obtido com um espectro calculado a partir dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes [115].

O método consiste basicamente em obter-se um padrão de difração representado por expressões analíticas e ajustá-lo ao padrão medido, pelo método de mínimos quadrados. Ele permite realizar refinamento de um difratograma de uma estrutura regular, o que permite obter: refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial [115].

Uma importante vantagem do método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X.

A convergência do refinamento é verificada ciclo a ciclo, através de indicadores estatísticos numéricos que são utilizados durante o processo de cálculo e após o término deste. Esses indicadores são os valores de R_p , R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} e o χ^2 (qualidade do ajuste), descritos nas equações abaixo. O R_p é definido por:

$$R_p = \frac{\sum_j |y_{oj} - y_j|}{\sum_j y_{oj}}; \quad (4.4)$$

e o R_{wp} é definido por:

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right); \quad (4.5)$$

onde, y_{oj} é a intensidade obtida no j-ésimo passo, o y_j é a intensidade calculada no j-ésimo passo e o $w_j = 1/y_{oj}$.

O R_{wp} compara ponto a ponto o difratograma calculado com o obtido experimentalmente, devendo ir diminuindo a cada ciclo. No final do refinamento, quando o mínimo é atingido, ele permanece constante.

O R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , ou seja,

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{(N - P)}{\sum w_j y_{oj}^2} \right]^{1/2}; \quad (4.6)$$

onde, N é o número de observações e P é o número de parâmetros ajustados.

Os valores para R_{wp} e R_{exp} para bons resultados devem estar entre 2% e 10%, embora os valores aceitos variem até 20%. Outro indicador importante é o χ^2 , definido por:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}. \quad (4.7)$$

Ele é conhecido por “goodness of fit”(qualidade do ajuste) e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. Entretanto, os valores aceitos variam de 1 a 3.

Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o R_{Bragg} , que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos,

$$R_{Bragg} = 100 \left(\frac{\sum |I''_0 - I_c|}{\sum I''_0} \right). \quad (4.8)$$

Embora todos esses índices forneçam subsídios para julgar a qualidade do refinamento, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma.

Com o objetivo de identificar e quantificar as fases presentes nas amostras, fizemos o refinamento pelo método de Rietveld. Os dados iniciais dos parâmetros de rede e das posições atômicas (x,y,z) foram retirados do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [116]. A partir desses parâmetros usados como referencial, realizou-se o refinamento para obter o perfil do difratograma calculado. Os programas utilizados foram o Powder Cell e o General Structure Analysis System (GSAS) com a interface EXPGUI [117].

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito poderosa para visualização e caracterização de materiais. Pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos de amostras sólidas, é capaz de produzir imagens com alta ampliação (até 300.000 x) e resolução [118]. Esta técnica pode fornecer informações sobre o tamanho dos grãos, rugosidade e impurezas na superfície. Pode também produzir mapas, distinguindo elementos com alto e baixo número atômico, defeitos e domínios magnéticos.

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra e os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários (SE- Secondary Electron) resultam da interação do feixe eletrônico

com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia ($< 50 eV$), e fornecem imagens com alta resolução ($3 - 5 nm$).

Os elétrons retro-espalhados (BE- Backscattered Electron), por definição, possuem energia que varia entre $50 eV$ até o valor da energia do elétron primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo), também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra).

O MEV convencional apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo. Devido à interação do feixe eletrônico com a amostra, alguns elétrons são absorvidos pela amostra, que deve conduzi-los para o fio terra. Por isso, é preciso que as amostras sejam condutoras. Caso isto não ocorra, é possível torná-las condutoras através de vários processos físicos como evaporação ou a deposição de íons (sputtering). Outro motivo para o recobrimento das amostras é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem.

O estudo microestrutural para a observação da imagem da superfície das amostras pirocloros foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o microscópio produzido pela JEOL modelo *JSM - 5900*.

O estudo microestrutural das amostras intermetálicas foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o microscópio produzido pela Hitachi TM 3000, com um espectrômetro Oxford de energia dispersiva de (EDS) acoplado, equipamento instalado na Escola de Engenharia de Lorena, USP, em colaboração com o Professor Antonio Jefferson da Silva Machado.

4.2.3.1 Preparação dos Pirocloros

Para análise da superfície de fratura, as amostras pirocloros foram coladas em suportes de alumínio e recobertas com fina camada de ouro. Imagens de MEV das amostras foram observadas, tanto por elétrons secundários (Secondary Electron Image, SEI) quanto por elétrons

retroespalhados (BE). As imagens SEI permitem observar a morfologia da amostra, porosidade, tamanho de grão, e em geral, a disposição dos aglomerados dentro da estrutura. Por outro lado, as imagens BE provém informações das diferentes fases presentes na amostra, mediante contraste de cores em escala de cinzas, dependendo da composição na região observada.

4.2.3.2 Preparação metalográfica dos Intermetálicos

Para esta caracterização as amostras foram embutidas em resina a quente Multifast Black da marca Struers. As amostras embutidas foram lixadas manualmente com lixas de granulometria 400, 500, 600, 800, 1000 e 1200 e subsequente polimento com suspensão de sílica colidal e pasta de diamante. Este procedimento foi adotado com a finalidade de verificar a morfologia dos grãos formados e a possibilidade de segregação de fases adicionais. Imagens de MEV das amostras foram observadas, tanto por elétrons secundários (Secondary Electron Image, SEI) quanto por elétrons retroespalhados (BE).

4.2.4 Magnetometria com sensor SQUID

Medidas de magnetização *dc* foram obtidas usando um magnetômetro *MPMS – 5S* (Magnetic Property Measurement System) da Quantum Design, com sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) [119]. O software do sistema fornecido pelo fabricante permite controlar todas as funções do equipamento, cujos principais componentes são mostrados na Figura 4.5.

O *MPMS* (Magnetic Property Measurement System) é um sistema de instrumentação de alta tecnologia, projetado para o estudo de propriedades magnéticas de amostras com momento magnético da ordem de até 10^{-9} *emu* graças ao sensor SQUID presente neste equipamento. O qual permite efetuar medidas magnéticas em modo *ac* e *dc*, na faixa de temperatura de 1,7 K a 400 K, em campos magnéticos estáticos de -50 *kOe* a 50 *kOe*, com campo *ac* variando de 10^{-4} *Oe* a $4,52$ *Oe*, em uma faixa de frequência de $0,0003$ *Hz* a 1512 *Hz*.

Para estudo do comportamento magnético no sistema $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, onde $M = Ho$ ou Y , foram realizadas medidas de magnetização *dc* (M) como função da temperatura, no intervalo

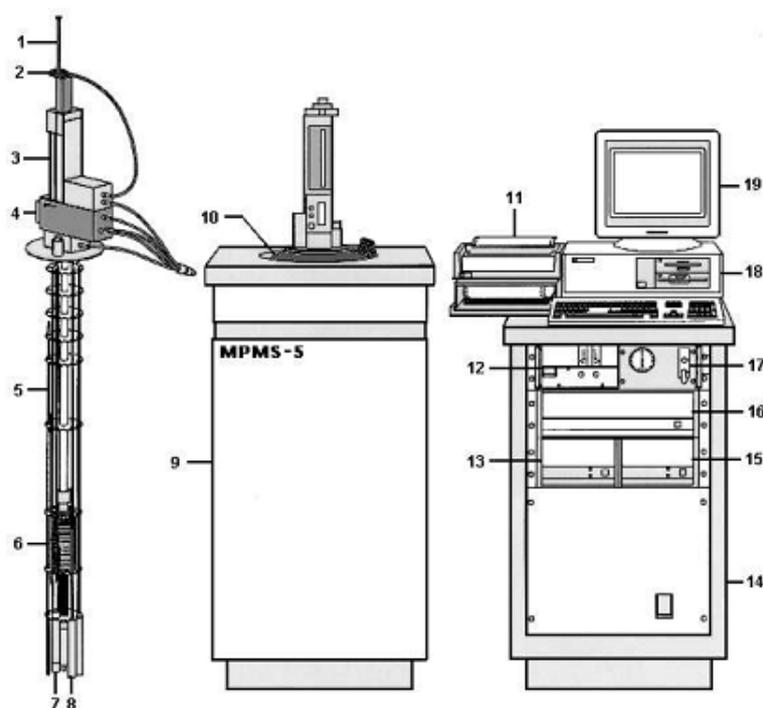


Figura 4.5 Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seu principais componentes: 1—Suporte da amostra; 2—Mecanismo para girar a amostra; 3—Mecanismo para o transporte da amostra; 4—Visor; 5—Sensor de nível de hélio; 6—Magneto supercondutor; 7—Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8— Cápsula do sensor SQUID; 9 - Gabinete do container para Hélio ("Dewar"); 10 - container para Hélio ("Dewar"); 11 - Impressora; 12—Fonte do Magneto; 13—Controlador de temperatura; 14—Gabinete; 15—Unidade de distribuição de potência; 16—Controlador Geral; 17—Unidade de controle de fluxo de gás; 18— Computador; 19—Monitor (MPMS1990).

de 5 K a 300 K. As medidas dc foram feitas com as amostras em forma de pó, usando as sequências FC (*Field Cooling*) cujo esfriamento para a medida é realizado na presença de campo magnético e ZFC (*Zero Field Cooling*), em que o esfriamento para as medidas é feito sem campo magnético. Os campos magnéticos aplicados foram iguais a 50 Oe e 1000 Oe. A susceptibilidade magnética χ_{dc} foi obtida através da razão entre os valores de magnetização e o campo magnético aplicado.

Para estudo do comportamento magnético no sistema $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, foram realizadas medidas de magnetização dc (M) como função da temperatura, no intervalo de 3 K a 12 K e medidas de magnetização (M) como função do campo aplicado.

4.2.5 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

Medidas de magnetização em função da temperatura para as amostras intermetálicas foram realizadas usando um magnetômetro MagLab VSM (Oxford Instruments) do INPAC - Institute for Nanoscale Physics and Chemistry, KU Leuven, Celestijnenlaan 200D, B-3001 Leuven, Belgium.

O equipamento atinge um campo máximo de 10 T e trabalha na faixa de temperatura de 1,7 K a 300 K. A amostra foi colocada em um canudo e presa com algodão e colocada em uma haste. A centragem da amostra foi feita usando 1000 Oe em 1,7 K pra ter um sinal bom.

O magnetômetro MagLab VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) é um sistema de instrumentação de alta tecnologia, que também é projetado para o estudo de propriedades magnéticas de amostras. No VSM a detecção ocorre através do método indutivo baseado na Lei de Faraday, isto é, um campo magnético variável induz a geração de uma força eletromotriz. Uma versão padrão do VSM pode detectar momentos magnéticos de $10^{-5} \text{ emu} = \text{erg/Oe}$ ou 10^{-8} A/m^2 .

Na Figura 4.6 mostra, esquematicamente, o funcionamento do VSM [120]. A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção de vibração. A amostra é colocada para vibrar a uma frequência f . A oscilação da amostra no campo magnético induz uma força eletromotriz (fem) no núcleo de detecção do sistema que é proporcional ao momento magnético σ da amostra de acordo com a relação:

$$\varepsilon = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft), \quad (4.9)$$

onde G é função da geometria das bobinas de detecção, e A é a amplitude de vibração.

Conforme pode ser observado, a voltagem induzida ε é proporcional o momento magnético σ já que as demais grandezas são conhecidas. É interessante atentar para o fato de que o arranjo de bobinas deve ser tal que maximize o sinal induzido e que este seja pouco sensível à posição da amostra. Além disso, trabalhando com bobinas de detecção resfriadas à temperatura de Hélio líquido pode melhorar a relação sinal/ruído principalmente quando são enroladas com fio supercondutor.

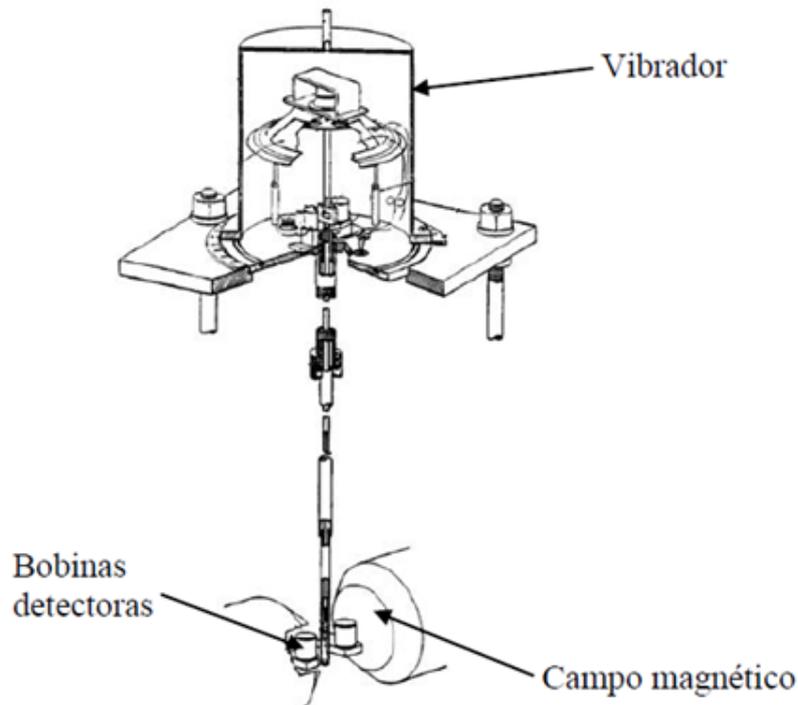


Figura 4.6 Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante [120].

4.2.6 Transporte elétrico

As medições de resistividade e magnetorresistência foram realizadas na plataforma PPMS EverCool II (Physical Property Measurement System) da Quantum Design, equipamento instalado na Escola de Engenharia de Lorena, USP. O intervalo de temperatura possível para as medidas encontra-se entre $1,7\text{ K}$ e 350 K . O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de -9 T a 9 T .

A plataforma do PPMS possui as opções de resistividade através do uso de fontes de corrente *ac* e *dc*. Neste trabalho, as medidas de resistividade foram realizadas utilizando-se corrente contínua, que atravessa a amostra e mede-se então a queda de tensão.

As amostras foram preparadas na configuração de quatro pontas, que permite eliminar os efeitos da resistência dos contatos na medida da resistividade da amostra, com os contatos de corrente nas extremidades e os de tensão internamente. Os contatos com o fio de cobre de $\sim 0,1\text{ mm}$ de diâmetro foram fixados com massa Epox de prata, em seguida, colocados sob uma

chapa aquecedora por 5 minutos. As condições de medição de cada uma das amostras são definidas em detalhes em capítulos posteriores.

As distâncias entre os contatos foi mantida razoavelmente a mesma, de tal forma que para determinar a resistividade da amostra, basta calcular o fator geométrico da mesma, que nesse caso é simplesmente, a distância entre os contatos de tensão (l) e a área seccional (A) por onde passa a corrente (I). A resistividade (ρ) é determinada por:

$$\rho = \frac{V A}{I l}, \quad (4.10)$$

onde V é a queda de potencial medida e I é a corrente através da amostra.

4.2.7 Calor Específico

Medidas de calor específico foram obtidas usando o método da relaxação térmica em um calorímetro do PPMS EverCool II da Quantum Design Inc. (QDI). O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de $-9 T$ a $9 T$ com um sistema de controle de temperatura que permite medidas sobre um intervalo de $1,7 K$ a $350 K$.

A capacidade térmica é a propriedade que indica a aptidão do material em absorver calor do meio externo. Ela representa a quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura de uma unidade [121]. As unidades mais comuns de capacidade térmica são $J/mol K$ ou $cal/mol K$. Frequentemente, utiliza-se o termo calor específico para representar a capacidade térmica por unidade de massa ($J/kg K$).

O calor específico à pressão constante é definido como

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (4.11)$$

onde ∂Q é a energia necessária para produzir uma mudança ∂T de temperatura.

Habitualmente as amostras medidas pesam entre 1 a 200 miligramas. A amostra é montada sobre uma plataforma localizada no centro do suporte (denominado de puck), com seu lado mais plano voltado para baixo, utilizando-se de uma fina camada de graxa que garante o contato

térmico. Existem quatro contatos térmicos: dois para o banho térmico, um para o termômetro e outro para o aquecimento (Figura 4.7).

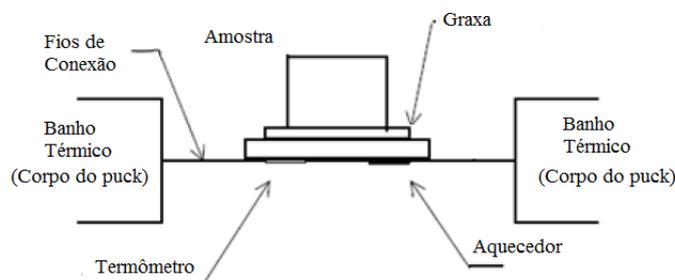


Figura 4.7 Montagem da amostra para medida de calor específico.

A técnica utilizada se baseia na medida de relaxação térmica a pressão constante Equação 4.11, onde é controlado o calor fornecido ou retirado da amostra, enquanto a mudança resultante na temperatura é monitorada. Cada ciclo de medidas é composto de um período de aquecimento, em um intervalo de tempo fixo, seguido por um período de resfriamento, com a mesma duração. Durante este processo a variação de temperatura é monitorada. O sistema compara a totalidade da resposta térmica do suporte, porta-amostra e da amostra propriamente dita.

O calor específico da amostra é calculado fazendo uma dupla medição sobre a plataforma, uma medida prévia (a addenda) é realizada com o puck sem a amostra e posteriormente subtraída da medida com a amostra para obter o calor específico do material.

Durante a medida, uma quantidade conhecida de calor é aplicada com potência constante durante um tempo fixo e então esse período de aquecimento é seguido de um período de resfriamento de mesma duração. Nesse processo, a variação de temperatura é monitorada, podendo, então, escrever:

$$C_{Total} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = -K_w(T - T_b) + P_{(t)} \quad (4.12)$$

onde, K_w é a condutividade térmica do puck, T_b é a temperatura do banho térmico e $P_{(t)}$ a potência aplicada. A solução dessa equação é do tipo exponencial, $e^{t/\tau}$, e a partir da constante de tempo se obtém o calor específico total, $\tau = C_{Total}/K_w$.

Caracterização estrutural e microestrutural:

Parte I

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural e morfológica obtidos para os compostos pirocloros $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$ ($0 \leq x \leq 2$), com $M=Ho$ ou Y . A caracterização estrutural foi realizada através da técnica de difração de raios X acompanhadas por refinamento pelo método de Rietveld. A caracterização morfológica foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com as imagens obtidas por esta técnica, estudamos a morfologia e o processo de crescimento dos grãos.

5.1 Amostra $Gd_2Ru_2O_7$

Como mencionado no capítulo anterior, para fabricação de rutenatos utilizando óxido de rutênio são necessários certos cuidados no método de preparação. Alguns óxidos de rutênio (RuO_2 e RuO_4) sublimam a temperaturas relativamente baixas. Por esta razão, o objetivo inicial desta etapa da pesquisa foi obter uma amostra cerâmica com composição $Gd_2Ru_2O_7$ usando o método de reação em estado sólido, onde variamos o tratamento térmico durante a preparação e adicionamos o ácido nítrico para homogeneização dos óxidos precursores, obtendo amostras com estequiometria livre de óxidos precursores não reagidos e/ou a formação de fases secundárias.

A busca insistente desse composto foi um processo complicado e a técnica de caracterização utilizada inicialmente foi difração de raios X. Foi através dessa técnica que fizemos a indexação dos picos experimentais com uma estrutura cfc (cúbica de face centrada), com grupo espacial Fd-3m, tal como a estrutura pirocloro. Dos resultados obtidos nesta fase inicial, serão

apresentados os mais relevantes para mostrar o caminho percorrido até a obtenção de uma amostra monofásica.

5.1.1 Síntese e caracterização estrutural da amostra $Gd_2Ru_2O_7$

Inicialmente tentamos preparar o composto $Gd_2Ru_2O_7$ segundo o método proposto por Gurgul *et al.* [54], onde os óxidos precursores Cd_2O_3 e RuO_2 foram pesados e vigorosamente moídos com auxílio de almofariz de ágata. Esse processo de moagem dos óxidos serviu para refinar o pó e misturá-lo a fim de tentar uniformizar e homogeneizar o composto. O pó resultante da moagem dos óxidos foi submetido a um primeiro tratamento térmico (800 °C por 12 horas). Em seguida, o pó foi moído novamente, prensado em forma de uma pastilha e sinterizado a 1150 °C por 48 horas, com quatro moagens intermediárias em intervalos de 12 horas.

Na Figura 5.1 é apresentado o resultado de difração de raios X da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ segundo o método proposto por Gurgul *et al.* [54]. Os resultados revelaram, de maneira geral, a formação da fase pirocloro com presença de fases secundárias e óxidos precursores não reagidos. Gurgul *et al.* [54] afirmam que o $Gd_2Ru_2O_7$ sintetizado por eles não contém qualquer fase impura, dentro de uma precisão de cerca de 3%. Porém, no nosso composto, não conseguimos obter boas amostras com esse método.

Analisando este tratamento térmico ao qual foram submetidas as amostras, observamos que a temperatura utilizada foi de 1150 °C, enquanto que a temperatura de fusão do óxido de rutênio é 1200 °C. Então, possivelmente, uma pequena quantidade de óxido de rutênio (RuO_2) tenha sublimado, causando mudança na estequiometria, gerando fases ricas em óxido de gadolínio (Gd_2O_3) e Gd_3RuO_7 . Embora sempre estivessem presentes os picos de Gd_2O_3 e de Gd_3RuO_7 em grande proporção, a estrutura pirocloro manteve-se como fase principal nesse composto estudado. Podemos pensar que, nesse caso, o método não traz muitas vantagens, visto que a temperatura de tratamento é elevada. É necessária uma temperatura mais baixa, com tempo maior de sinterização, evitando, assim, a sublimação do RuO_2 . Por essa razão, foram projetados outros experimentos variando os parâmetros da reação, buscando uma melhora na estrutura do material.

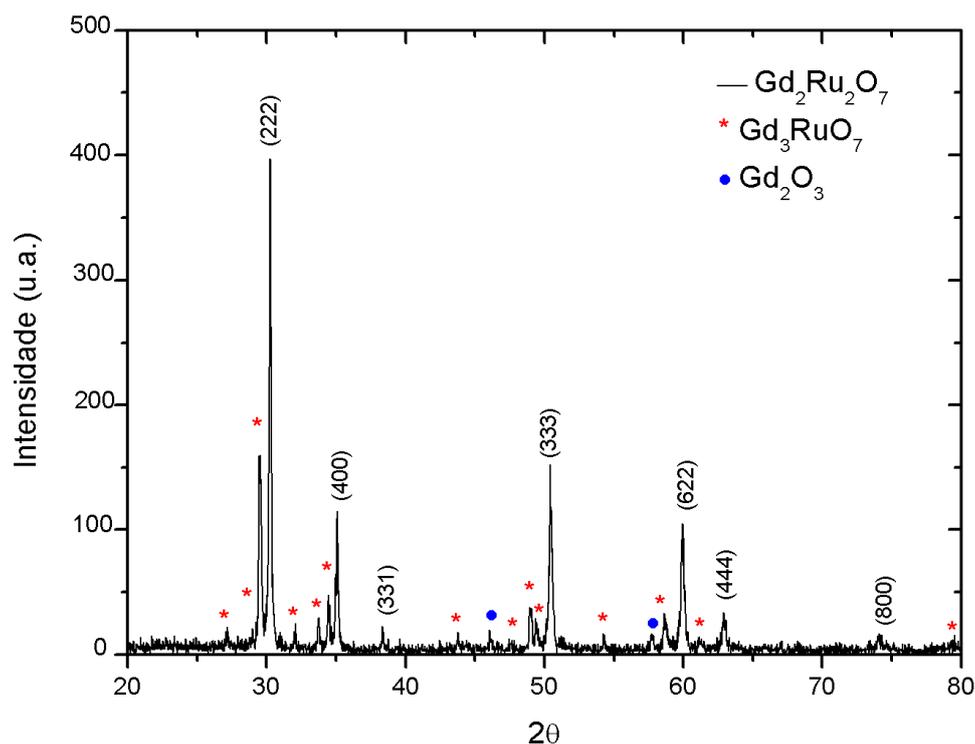


Figura 5.1 Difratoograma de raios X para amostra $Gd_2Ru_2O_7$ segundo o método proposto por Gurgul *et al.* [55].

Uma vez que, seguindo esse processo utilizado por Gurgul *et al.* [54], não foi obtida uma amostra de boa qualidade, fizemos algumas modificações no processo para tentar obter uma fase pura. O pó resultante da moagem dos óxidos foi submetido a pressão para formar uma pastilha e, em seguida, o primeiro tratamento térmico foi feito em fluxo de nitrogênio a 1000°C durante 24 horas. Acreditamos que este procedimento poderia evitar a possível sublimação do óxido de rutênio. Em seguida, as pastilhas foram trituradas e moídas para serem submetidas a pressão novamente e tratadas a 1050 °C por 72 horas em atmosfera de ar. Na sequência, as pastilhas foram trituradas e moídas novamente, o pó resultante foi transformado em uma nova pastilha e sinterizado a 1150 °C por 144 horas, com três moagens intermediárias em intervalos de 48 horas, em atmosfera de ar. Na Figura 5.2, é mostrado o difratograma de raios X dos pirocloros $Gd_2Ru_2O_7$ resultante desse processo.

O difratograma da Figura 5.2 mostrou-se melhor que o mostrado na Figura 5.1 quanto à formação da fase pirocloro, com uma visível diminuição de compostos secundárias. Porém, ainda

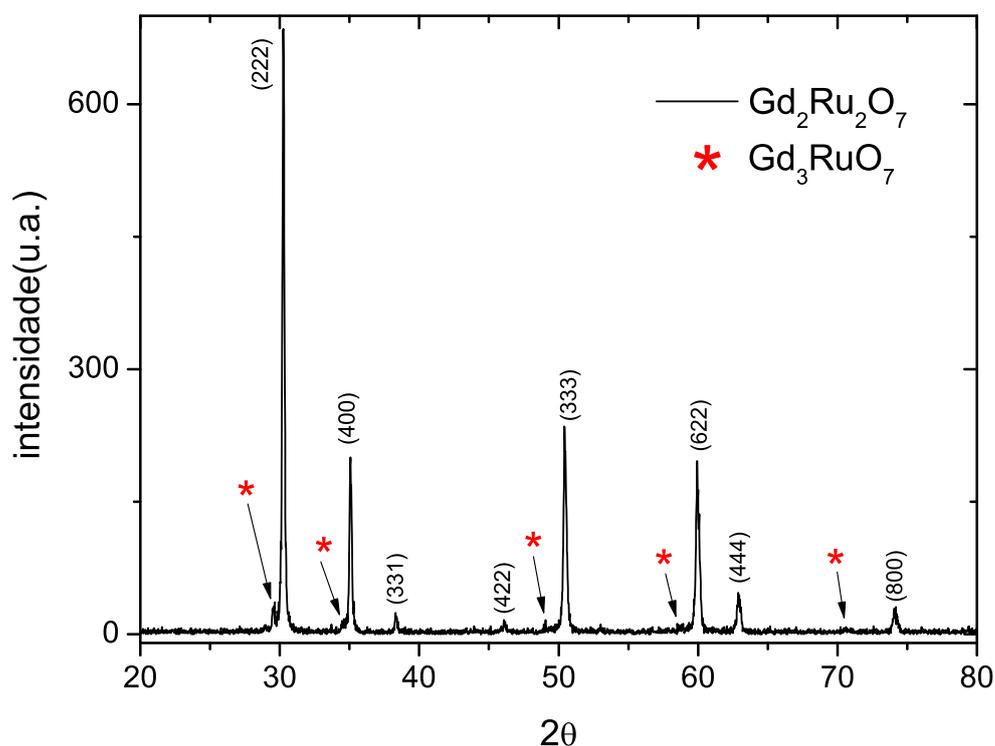


Figura 5.2 Difratoograma de raios X para amostra $Gd_2Ru_2O_7$ com o método proposto por Gurgul et al. [55] modificado.

é possível observar que houve formação de uma fase secundária identificada como Gd_3RuO_7 . As medidas magnéticas desta amostra revelaram que o Gd_3RuO_7 , ainda que pouco presente, interfere nas medidas magnéticas do $Gd_2Ru_2O_7$; isto por ela possuir uma maior quantidade do elemento Gd , o qual exibe momento magnético dominante no sistema.

O segundo tratamento ainda não foi definitivo quanto à obtenção de uma amostra pura, mas acreditamos que a melhora no resultado deve ser atribuída à temperatura utilizada, que se aproximou da temperatura de formação do pirocloro e ao tempo mais prolongado do tratamento térmico.

Depois de várias tentativas, o método de preparação que teve êxito, quanto à obtenção de cerâmicas com alta pureza e estequiometria controlada, foi o explicado com detalhe na seção 3.1. Esse último tratamento térmico foi o proposto por Taira e seus colaboradores [108], onde os

óxidos precursores foram diluídos em ácido nítrico concentrado para melhorar a homogeneização do sistema e facilitar o processo de difusão durante o tratamento térmico. Seguindo esse procedimento obtivemos amostras policristalinas de excelente qualidade, onde de acordo com o DRX, é livre de fases secundárias e de óxidos precursores. Por essa razão, foi o procedimento escolhido para preparação de todas as amostras aqui estudadas.

A Figura 5.3 apresenta a evolução da estrutura pirocloro da amostra $Gd_2Ru_2O_7$, na qual utilizou-se o ácido nítrico concentrado para homogeneizar o composto. Com a técnica de caracterização por difração de raios X também foi possível acompanhar o processo de formação do composto durante sua preparação, até a obtenção de amostras puras, como indicado no difratograma (Figura 5.3).

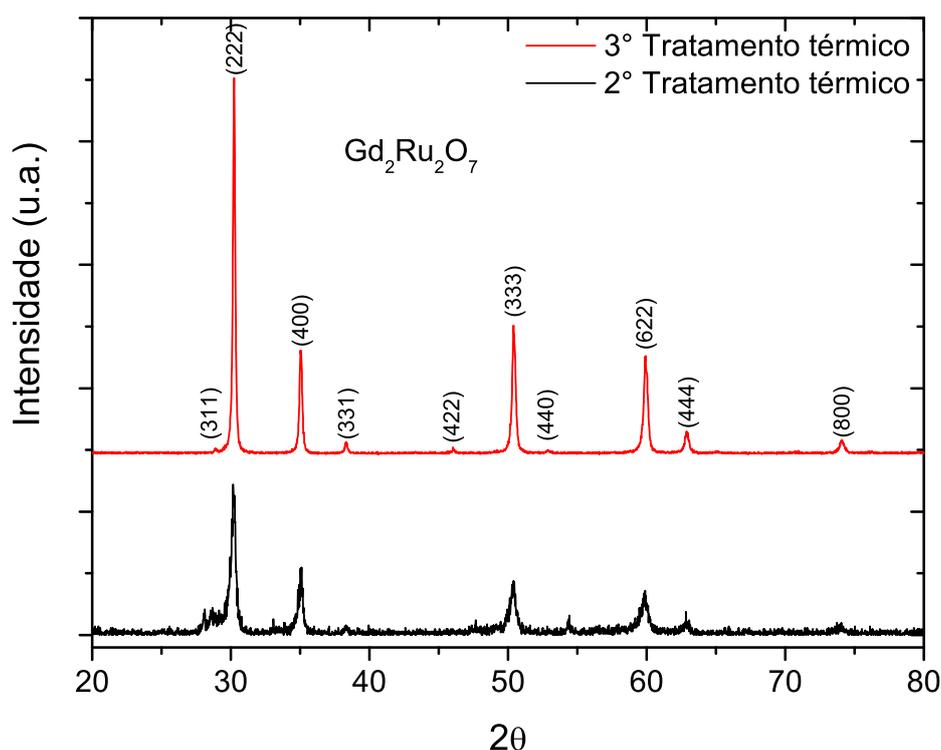


Figura 5.3 Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pura. O 2^o tratamento é feito a 850 °C por 24 horas e o 3^o tratamento é feito a 1100 °C por 24 horas.

Como detalhado na seção 4.1.1, no 1º tratamento térmico (de 400 °C por 3 horas) é para remoção completa do ácido nítrico, contendo apenas os óxidos misturados. No 2º tratamento térmico (de 850 °C por 24 horas), o difratograma corresponde à mistura dos reagentes e início da formação de picos relativos às reflexões de planos da estrutura pirocloro. No 3º tratamento térmico (de 1100 °C por 24 horas) se realiza a formação completa da estrutura pirocloro. Pode-se observar a evolução da fase $Gd_2Ru_2O_7$, começando com um difratograma com impurezas que diminuem em quantidade à medida que os tratamentos térmicos são realizados. Portanto, os picos tornam-se mais finos e intensos mostrando o aumento da cristalinidade do material.

Para este último procedimento, que foi bastante eficiente na obtenção dos materiais pirocloros, foi realizado o refinamento de Rietveld dos difratogramas. Na Figura 5.4 é mostrada a análise Rietveld para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pura.

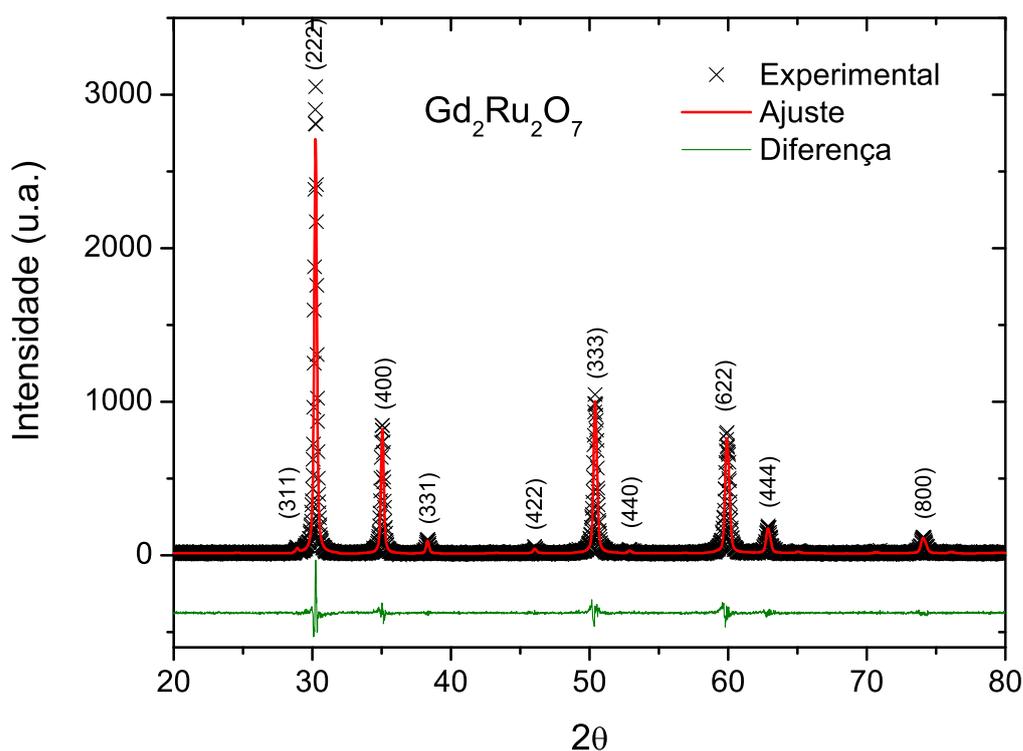


Figura 5.4 Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pura. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.

O refinamento revelou resultados de boa qualidade, visto que o valor do "goodness of fit" (χ^2) foi apenas 1,478. De acordo com os resultados da Figura 5.4, a amostra revela a cristalização da fase $Gd_2Ru_2O_7$, sem qualquer fração de fase secundária.

Pelo refinamento Rietveld também foi possível analisar qual o parâmetro de rede do material. A análise do parâmetro da célula unitária revela que os resultados encontrados no refinamento para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ está coerente com resultados citados na literatura, sendo o valor encontrado na literatura de 10,2357 Å [53] e o valor encontrado experimentalmente de $a=10,2371$ Å.

Nota-se que uma boa homogeneização dos óxidos precursores e temperaturas mais baixas no início do tratamento auxiliam na formação completa da estrutura pirocloro, ficando evidente que pequenas mudanças nas condições de preparo das amostras influenciam altamente o resultado final.

Em conclusão, nós relatamos um caminho que leva a amostras policristalinas puras com composição $Gd_2Ru_2O_7$. Este resultado é relevante, considerando as dificuldades que pressupõem a produção de amostras puras usando óxido de rutênio IV. Também queremos enfatizar que os compostos a base de rutênio são comumente relatados e caracterizados na literatura com algum grau de fases indesejadas (≤ 10 %).

5.2 Séries dopadas

A introdução intencional de dopagens nas estruturas pode influenciar profundamente as características dos materiais. Na maioria dos casos tem-se por objetivo melhorar as propriedades mecânicas ou obter certas propriedades específicas. Neste trabalho estudamos a influência da dopagem do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ nas propriedades magnéticas.

Se a adição de elementos numa estrutura se tornar parte integral da fase sólida, a fase resultante é chamada solução sólida, ou seja, o material puro (solvente) dissolve o elemento adicionado (soluto). Numa solução sólida, a estrutura cristalina do material que atua como matriz é mantida e não se formam novas estruturas. Nas soluções sólidas as impurezas (dopantes) po-

dem ser do tipo intersticiais, em que os átomos de soluto se localizam nos interstícios existentes entre átomos do solvente, e substitucionais, onde os átomos do soluto substituem as posições atômicas ocupadas pelos átomos do metal solvente. Neste trabalho estudamos soluções sólidas substitucionais, onde o soluto (Ho ou Y) substitui o sítio do gadolínio na matriz. Para a formação de uma solução sólida substitucional é necessário que os componentes (solvente e soluto) apresentem (regra de Hume-Rothery [122]):

- Dimensões atômicas similares (diferença máxima de 15 %);
- Valores próximos de eletronegatividade;
- Valência maior ou igual;
- Mesma estrutura cristalina (CCC, CFC ou HC).

Na Tabela 5.1 estão discriminados os parâmetros dos elementos envolvidos na dopagem do pirocloro. As diferenças dos raios atômicos são de 5,8 % para o Ho e de 4,2 % para o Y . Podemos esperar então que ambos os elementos Ho e Y sejam solúveis no Gd .

| | Gd | Ho | Y |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| Raio atômico | 0,188 nm | 0,177 nm | 0,180 nm |
| Estrutura | Hexagonal | Hexagonal | Hexagonal |
| Eletronegatividade | 1,20 | 1,23 | 1,22 |
| Valência | +3 | +3 | +3 |

Tabela 5.1 Dados necessários para a formação de uma solução sólida aplicados à dopagem no sítio do Gd no composto $Gd_2Ru_2O_7$.

5.2.1 Série $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$

Os compostos da série $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ foram sintetizados nas concentrações $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8$ e $2,0$. Os processos de preparação das amostras dopadas

seguiram os mesmos processos de obtenção da matriz. Assim, para a produção deste material, seguimos os procedimentos relatados na seção 4.1.1. Para a caracterização da série, os policristais de todos os compostos foram triturados e moídos para estudos de difração de raios X. Inicialmente, buscou-se a identificação da fase através da comparação dos difratogramas obtidos com difratogramas da base de dados para compostos $A_2B_2O_7$.

A Figura 5.5 mostra os difratogramas de raios X para os compostos dopados. O estudo de DRX das amostras mostrou que todas as reflexões foram indexadas e pertencem a uma estrutura do tipo pirocloro (grupo espacial Fd-3m).

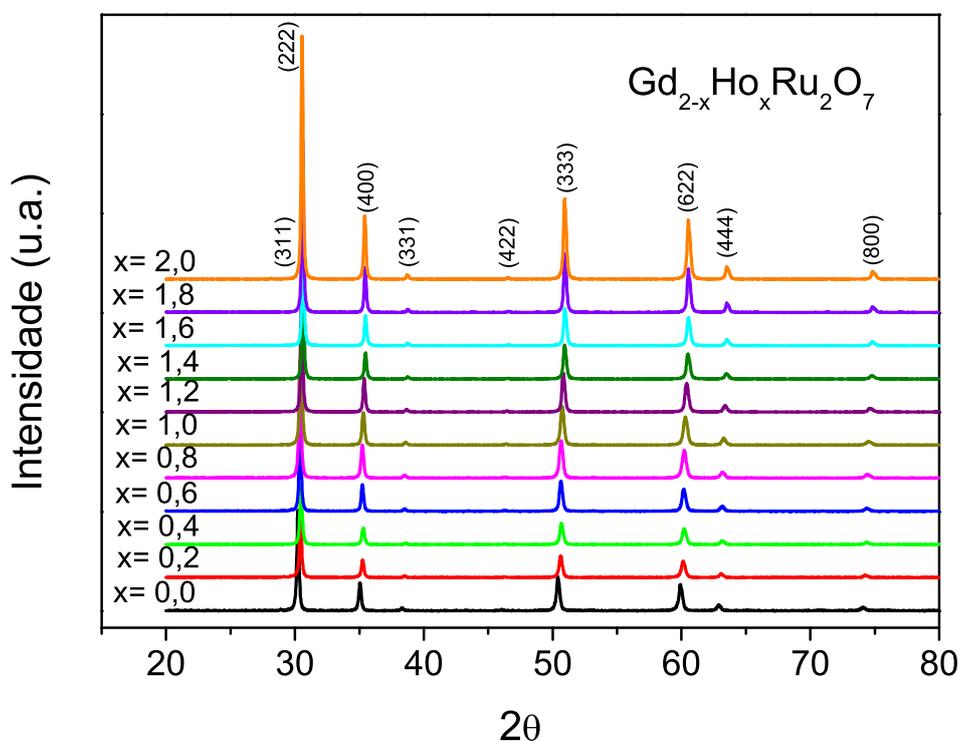


Figura 5.5 Difratogramas de raios X dos compostos $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$.

Estas amostras não apresentaram picos que possam ser atribuídos a outras fases, apesar da adição de óxido de hólmio (Ho_2O_3) às cerâmicas. Estes resultados mostraram que as estruturas das amostras não se alteraram, ou seja, mantiveram a estrutura típica $A_2B_2O_7$ quando se adicionou o Ho_2O_3 .

Na Figura 5.6 temos em detalhe um pico dos espectros de difração de raios X relativos às reflexões (2 2 2) dos compostos com diferentes concentrações (x) ao longo da série $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$. Observa-se que o pico desloca-se para ângulos mais altos à medida que a concentração do dopante (Ho) aumenta na estrutura, evidenciando assim, a tendência de diminuição do parâmetro de rede com o aumento da dopagem. Note que esses resultados são coerentes, uma vez que o

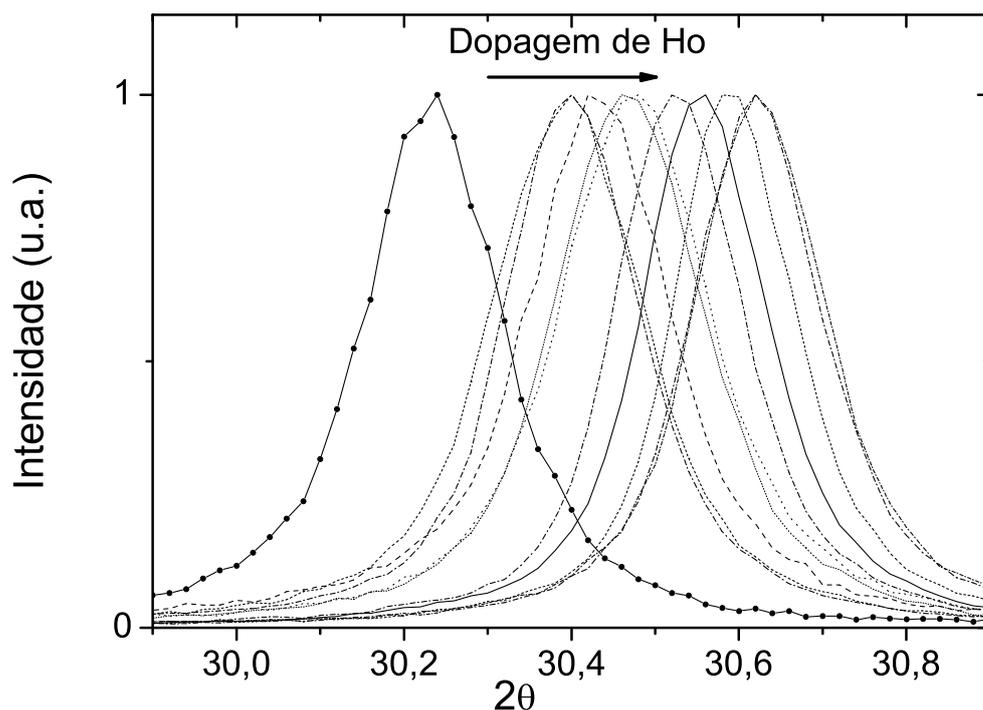


Figura 5.6 Difratogramas de raios X normalizados do pico (2 2 2) dos compostos $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$.

raio iônico do hólmio é menor que o do gadolínio, justificando a diminuição do parâmetro de rede com o aumento do teor do dopante.

Para uma identificação mais refinada da fase formada, seguido de um estudo mais detalhado da evolução dos parâmetros estruturais dos compostos à medida que a quantidade de Ho aumenta, realizou-se refinamento Rietveld em todos os compostos da série. O programa utilizado para a análise destas amostras foi o GSAS.

O refinamento Rietveld foi feito em todas as amostras da série $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$. Porém,

aqui neste trabalho mostramos apenas o refinamento das amostras $GdHoRu_2O_7$ (Figura 5.7) e $Ho_2Ru_2O_7$ (Figura 5.8). Os resultados do refinamento Rietveld de todas as amostras serão mostrados em forma de tabelas (Tabelas 5.2 e 5.3) para facilitar a leitura dos dados.

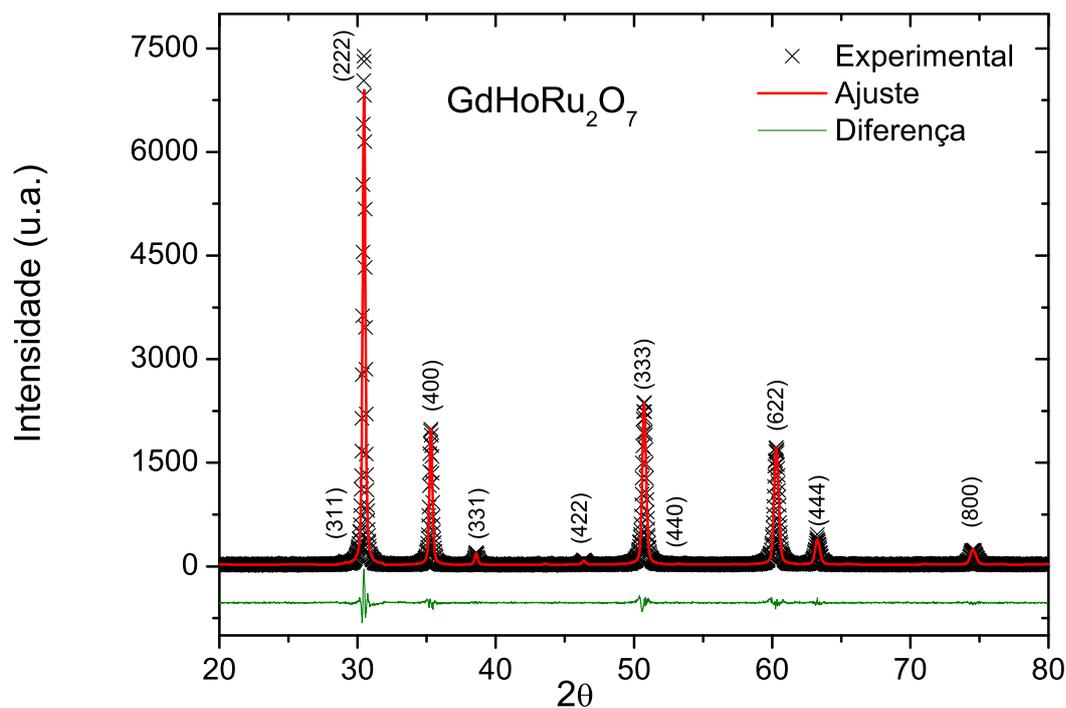


Figura 5.7 Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $GdHoRu_2O_7$. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.

Na Tabela 5.2, são mostrados os parâmetros obtidos a partir do refinamento de Rietveld para todas as amostras da série. Os resultados confirmam a boa qualidade dos ajustes realizados e a confiabilidade dos resultados, onde os valores para R_p e R_{wp} para bons resultados deve estar entre 2% e 20%, o χ^2 deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento e finalmente o R_F^2 deve estar em torno de 5%.

De acordo com os resultados das Figuras 5.4, 5.7 e 5.8 as amostras revelaram a cristalização da fase (majoritária) $Gd_2Ru_2O_7$, sem qualquer fração da fase impura.

Pelo refinamento Rietveld também foi possível analisar dados cristalográficos, tais como os

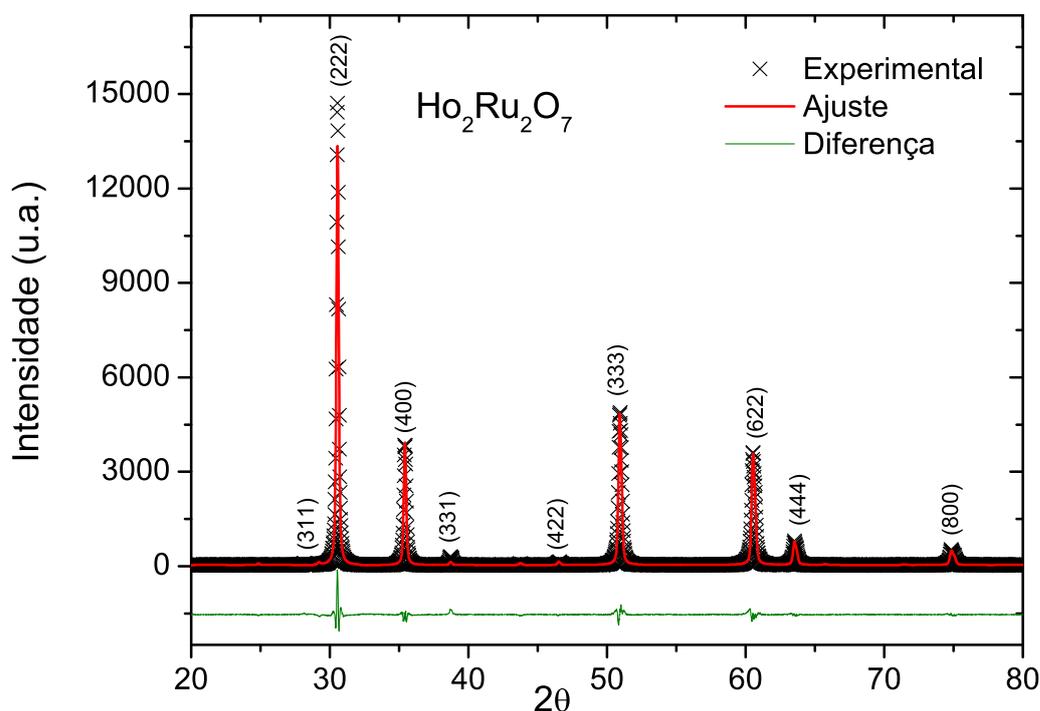


Figura 5.8 Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Ho_2Ru_2O_7$. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.

parâmetros de rede dos materiais e volume das células unitárias. A análise dos parâmetros da célula unitária revela que os resultados encontrados no refinamento para as amostras $Gd_2Ru_2O_7$ e $Ho_2Ru_2O_7$ são coerentes com aqueles citados na literatura [53], como indicado na Tabela 5.3. Nota-se que quanto maior é a porcentagem de hólmio, menor é o parâmetro de rede de célula unitária do pirocloro (veja a Tabela 5.3). Para os compostos com $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6$ e $1,8$; os parâmetros medidos são razoáveis pelo fato do raio iônico do hólmio ser menor que o do gadolínio.

Assim, quando o hólmio é adicionado, passa a substituir o gadolínio. Com isso, a célula unitária diminui. No caso de soluções sólidas, ocorre com frequência que a célula unitária sofra uma contração ou uma expansão com a mudança de composição. Essa variação do tamanho

| Composto | R_p | R_{wp} | χ^2 | R_F^2 |
|---------------------------|--------|----------|----------|---------|
| $Gd_2Ru_2O_7$ | 0,1227 | 0,1778 | 1,478 | 0,0491 |
| $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$ | 0,1008 | 0,1384 | 1,441 | 0,0577 |
| $Gd_{1,6}Ho_{0,4}Ru_2O_7$ | 0,0967 | 0,1416 | 1,303 | 0,0217 |
| $Gd_{1,4}Ho_{0,6}Ru_2O_7$ | 0,0836 | 0,1202 | 1,352 | 0,0231 |
| $Gd_{1,2}Ho_{0,8}Ru_2O_7$ | 0,0868 | 0,1217 | 1,725 | 0,0310 |
| $GdHoRu_2O_7$ | 0,0798 | 0,1211 | 1,569 | 0,0162 |
| $Gd_{0,8}Ho_{1,2}Ru_2O_7$ | 0,0869 | 0,1317 | 1,687 | 0,0318 |
| $Gd_{0,6}Ho_{1,4}Ru_2O_7$ | 0,0992 | 0,1517 | 1,835 | 0,0362 |
| $Gd_{0,4}Ho_{1,6}Ru_2O_7$ | 0,0950 | 0,1406 | 1,850 | 0,0430 |
| $Gd_{0,2}Ho_{1,8}Ru_2O_7$ | 0,0865 | 0,1284 | 2,126 | 0,0380 |
| $Ho_2Ru_2O_7$ | 0,0754 | 0,1233 | 2,642 | 0,0210 |

Tabela 5.2 Indicadores dos refinamentos de Rietveld.

| Composto | Simetria | Volume da célula unitária (\AA^3) | Parâmetros (\AA) | Parâmetros da literatura (\AA) |
|---------------------------|----------|--|-----------------------------|---|
| $Gd_2Ru_2O_7$ | Cúbica | 1072,829 | a=10,2371 | a=10,2357 [54] |
| $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1071,589 | a=10,2332 | - |
| $Gd_{1,6}Ho_{0,4}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1067,303 | a=10,2196 | - |
| $Gd_{1,4}Ho_{0,6}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1064,225 | a=10,2091 | - |
| $Gd_{1,2}Ho_{0,8}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1061,716 | a=10,2016 | - |
| $GdHoRu_2O_7$ | Cúbica | 1059,491 | a=10,1945 | - |
| $Gd_{0,8}Ho_{1,2}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1054,957 | a=10,1799 | - |
| $Gd_{0,6}Ho_{1,4}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1052,976 | a=10,1736 | - |
| $Gd_{0,4}Ho_{1,6}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1050,273 | a=10,1648 | - |
| $Gd_{0,2}Ho_{1,8}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1046,832 | a=10,1537 | - |
| $Ho_2Ru_2O_7$ | Cúbica | 1045,344 | a=10,1489 | a=10,1468 [54] |

Tabela 5.3 Parâmetros obtidos por análise de Rietveld para todas as amostras.

| Íons | Número de coordenação | Raio iônico (Å) |
|-----------|-----------------------|-----------------|
| Gd^{3+} | 8 | 1,053 |
| Ho^{3+} | 8 | 1,015 |
| Y^{3+} | 8 | 1,019 |
| Ru^{4+} | 6 | 0,620 |

Tabela 5.4 Raios iônicos para os cátions coordenados octaédricamente [18].

da célula unitária com íons substituídos por outros, muitas vezes obedece a uma relação linear, conhecida como lei de Vegard [123].

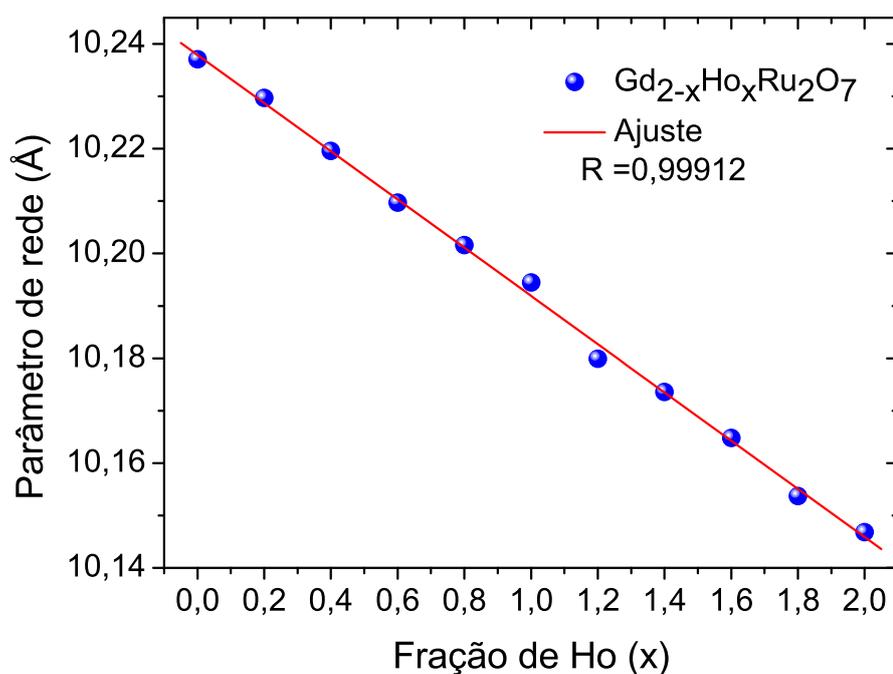


Figura 5.9 Parâmetros de rede de $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ em função da fração do Ho e ajuste linear para os dados experimentais.

A lei de Vegard é uma generalização que se aplica a soluções sólidas formadas por substituição ou distribuição aleatória de íons. Assume-se implicitamente que as mudanças nos

parâmetros da célula unitária com a composição são regidas unicamente pelo tamanho relativo dos átomos ou íons que atuam no mecanismo de solução sólida, por exemplo, os íons que substituem uns aos outros em um simples mecanismo de substituição [124]. Na Figura 5.9 apresentamos a dependência do parâmetro de rede das amostras $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ com a fração de hólmio, os quais estão em excelente concordância com a lei de Vegard.

Pode-se então concluir que Ho^{3+} substituiu Gd^{3+} nos mesmos sítios da rede ocupados por estes. Isto concorda com resultados já publicados com base em estrutura pirocloro com outros cátions [125, 126, 127].

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, as amostras revelaram a cristalização da fase pirocloro, com simetria cúbica Fd-3m.

5.2.2 Série $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$

As amostras dopadas com Y foram produzidas nas proporções de $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8$ e $2,0$; utilizando os procedimentos explicados na seção 4.1.1. A Figura 5.10 mostra os difratogramas de raios X para os compostos da série $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$. Podemos observar que os materiais cristalizam num sistema cúbico de face centrada com grupo espacial $Fd\bar{3}m$, formando soluções sólidas.

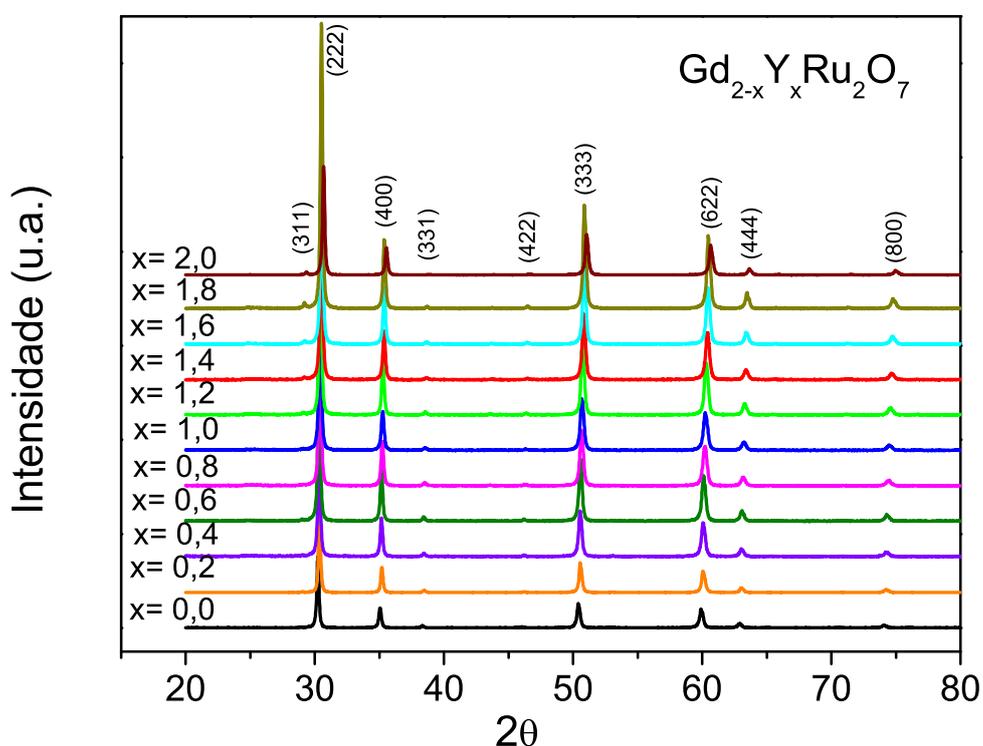


Figura 5.10 Difratogramas de raios X dos compostos $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$.

A Figura 5.11 mostra os picos do plano (2 2 2) normalizados de todas as amostras da série. Observe que os picos se deslocam para altos ângulos à medida que a concentração do dopante (Y) aumenta. Esse deslocamento ocorre devido à diminuição do parâmetro de rede do material, uma vez que o raio iônico do ítrio é menor que o raio iônico do gadolínio (ver Tabela 5.4)

Os refinamentos Rietveld para os compostos $GdYRu_2O_7$ e $Y_2Ru_2O_7$ são apresentados nas

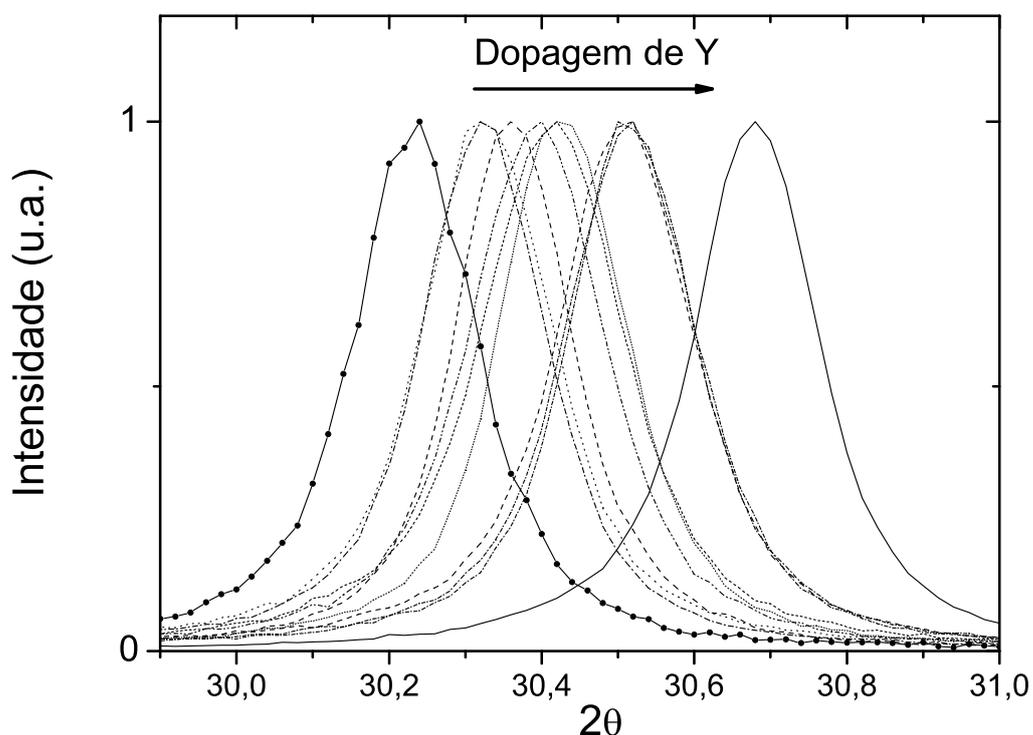


Figura 5.11 Difratoogramas de raios X normalizados do pico (2 2 2) dos compostos $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$.

Figuras 5.12 e 5.13, respectivamente.

Observe que, semelhante à estrutura do $Gd_2Ru_2O_7$ (Figura 5.4), os difratogramas apresentaram ausência de fase secundária. Evidenciando assim, que o método foi bastante eficiente para obtenção dos materiais pirocloros.

O material $Y_2Ru_2O_7$ já é muito estudado na literatura, entretanto não é reportada a produção deste composto pelo tratamento utilizado neste trabalho, o qual utiliza ácido nítrico para a homogeneização dos pós.

A Tabela 5.5 reúne os parâmetros obtidos a partir do refinamento de Rietveld para a matriz, os materiais dopados com Y e o $Y_2Ru_2O_7$, para efeito de comparação. Note que o fator qualidade do ajuste (χ^2) está próximo de 1,5 para todos os compostos, o que é esperado de um bom refinamento.

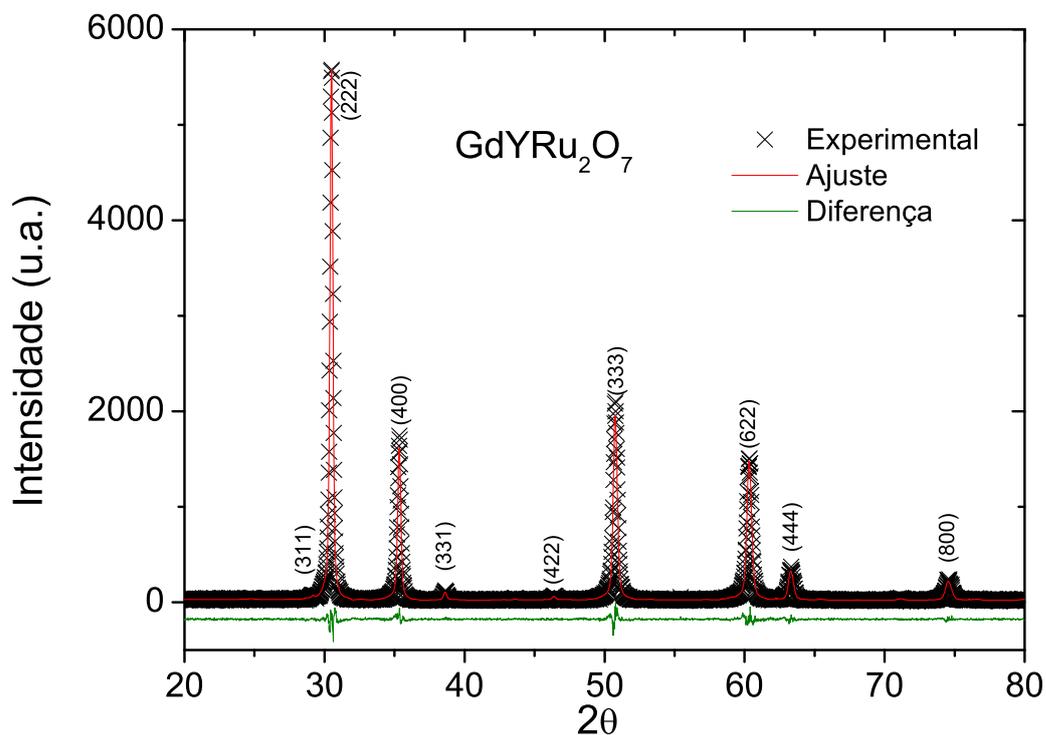


Figura 5.12 Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $GdYRu_2O_7$. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.

Como foi dito, podemos extrair várias informações do refinamento de Rietveld com relação à estrutura do composto. Além de informações a respeito da formação da fase pirocloro e à quantidade de impurezas presentes nas amostras, podemos extrair também os parâmetros de rede (a) dos diversos materiais estudados. Esses valores também estão reunidos na Tabela 5.6. Os valores de a reportados na literatura são $a = 10,2357 \text{ \AA}$ para o $Gd_2Ru_2O_7$ e $a = 10,1410 \text{ \AA}$ para o $Y_2Ru_2O_7$, bastante próximos dos valores obtidos em nossas amostras.

Há uma diminuição monotônica do parâmetro de rede à medida que a proporção de Y aumenta na estrutura. Isto é esperado uma vez que na formação de uma solução sólida haverá uma contração da célula unitária devido à mudança na composição. Os valores dos parâmetros de rede foram plotados num gráfico em função da concentração de ítrio (Figura 5.14) e verificamos uma dependência linear.

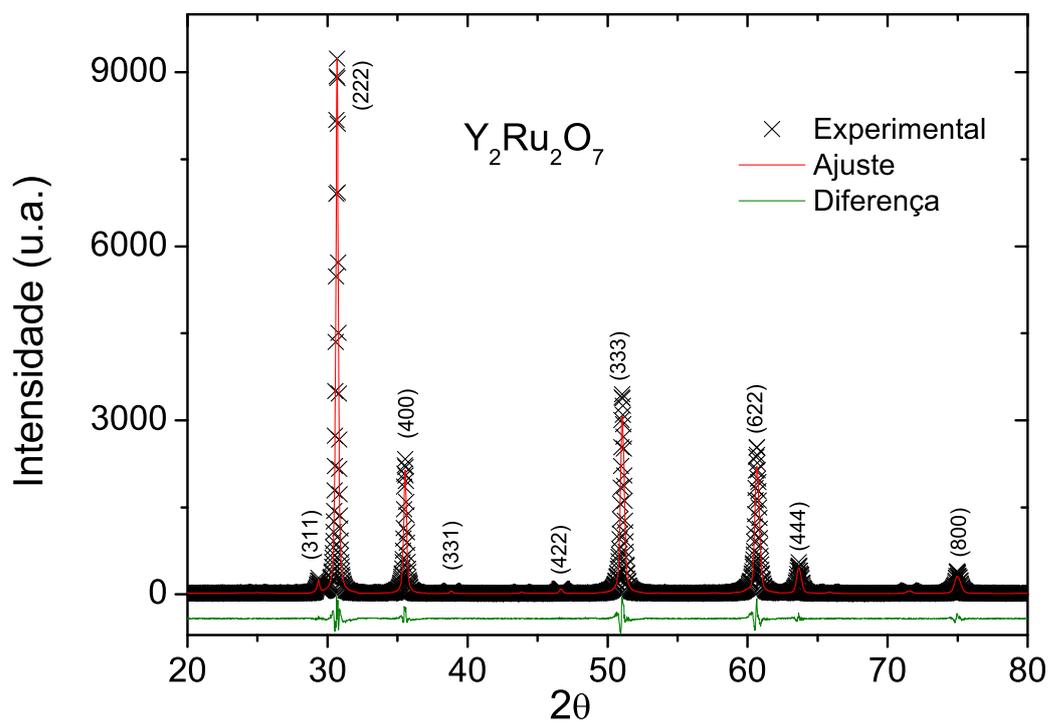


Figura 5.13 Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Y_2Ru_2O_7$. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.

Podemos relacionar este resultado com a Lei de Vegard. Os valores dos raios iônicos do Gd^{3+} e Y^{3+} são compilados na referência [17], sendo 1,053 Å e 1,019 Å, respectivamente. Note que o raio iônico do ítrio é menor que o do gadolínio, justificando a contração do parâmetro de rede com o aumento do teor do dopante.

| Composto | R_p | R_{wp} | χ^2 | R_F^2 |
|--------------------------|--------|----------|----------|---------|
| $Gd_2Ru_2O_7$ | 0,1227 | 0,1778 | 1,478 | 0,0491 |
| $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$ | 0,0737 | 0,1171 | 1,325 | 0,0706 |
| $Gd_{1,6}Y_{0,4}Ru_2O_7$ | 0,0902 | 0,1241 | 1,661 | 0,0714 |
| $Gd_{1,4}Y_{0,6}Ru_2O_7$ | 0,0776 | 0,1101 | 1,644 | 0,0227 |
| $Gd_{1,2}Y_{0,8}Ru_2O_7$ | 0,0838 | 0,1130 | 1,659 | 0,0215 |
| $GdYRu_2O_7$ | 0,0955 | 0,1418 | 1,977 | 0,0411 |
| $Gd_{0,8}Y_{1,2}Ru_2O_7$ | 0,0748 | 0,1007 | 1,627 | 0,0250 |
| $Gd_{0,6}Y_{1,4}Ru_2O_7$ | 0,0818 | 0,1113 | 1,843 | 0,0244 |
| $Gd_{0,4}Y_{1,6}Ru_2O_7$ | 0,0733 | 0,1001 | 1,707 | 0,0205 |
| $Gd_{0,2}Y_{1,8}Ru_2O_7$ | 0,0678 | 0,0917 | 1,776 | 0,0230 |
| $Y_2Ru_2O_7$ | 0,0971 | 0,1475 | 2,596 | 0,0262 |

Tabela 5.5 Indicadores dos refinamentos de Rietveld.

| Composto | Simetria | Volume da célula unitária (\AA^3) | Parâmetros (\AA) | Parâmetros da literatura (\AA) |
|--------------------------|----------|--|-----------------------------|---|
| $Gd_2Ru_2O_7$ | Cúbica | 1072,829 | a=10,2371 | a=10,2357 [54] |
| $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1071,380 | a=10,2325 | - |
| $Gd_{1,6}Y_{0,4}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1067,126 | a=10,2189 | - |
| $Gd_{1,4}Y_{0,6}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1064,295 | a=10,2099 | - |
| $Gd_{1,2}Y_{0,8}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1062,087 | a=10,2028 | - |
| $GdYRu_2O_7$ | Cúbica | 1059,285 | a=10,1938 | - |
| $Gd_{0,8}Y_{1,2}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1055,140 | a=10,1805 | - |
| $Gd_{0,6}Y_{1,4}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1053,709 | a=10,1759 | - |
| $Gd_{0,4}Y_{1,6}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1050,973 | a=10,1671 | - |
| $Gd_{0,2}Y_{1,8}Ru_2O_7$ | Cúbica | 1047,674 | a=10,1565 | - |
| $Y_2Ru_2O_7$ | Cúbica | 1044,502 | a=10,1462 | a=10,1410 [50] |

Tabela 5.6 Parâmetros obtidos por análise de Rietveld para todas as amostras.

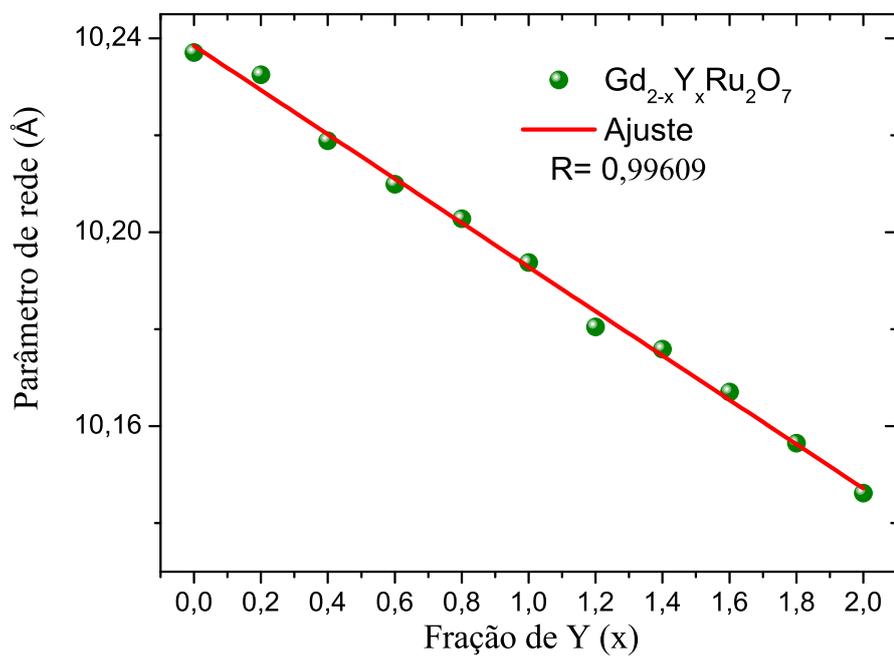


Figura 5.14 Parâmetros de rede de $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ em função da fração do Y e ajuste linear para os dados experimentais.

5.3 Análise morfológica

5.3.1 Amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pura

As micrografias obtidas a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das superfícies de fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pura estão ilustradas na Figura 5.15. Analisamos as amostras utilizando dois métodos: microscopia com elétrons secundários (SEI) e microscopia com elétrons retro-espalhados (BEC). Ao utilizar elétrons secundários estamos colhendo informações da superfície da amostra, mostrando porosidade, tamanho de grão e a disposição dos aglomerados dentro da estrutura, enquanto os elétrons retro-espalhados nos informa as fases presentes através do contraste dos tons de cinza.

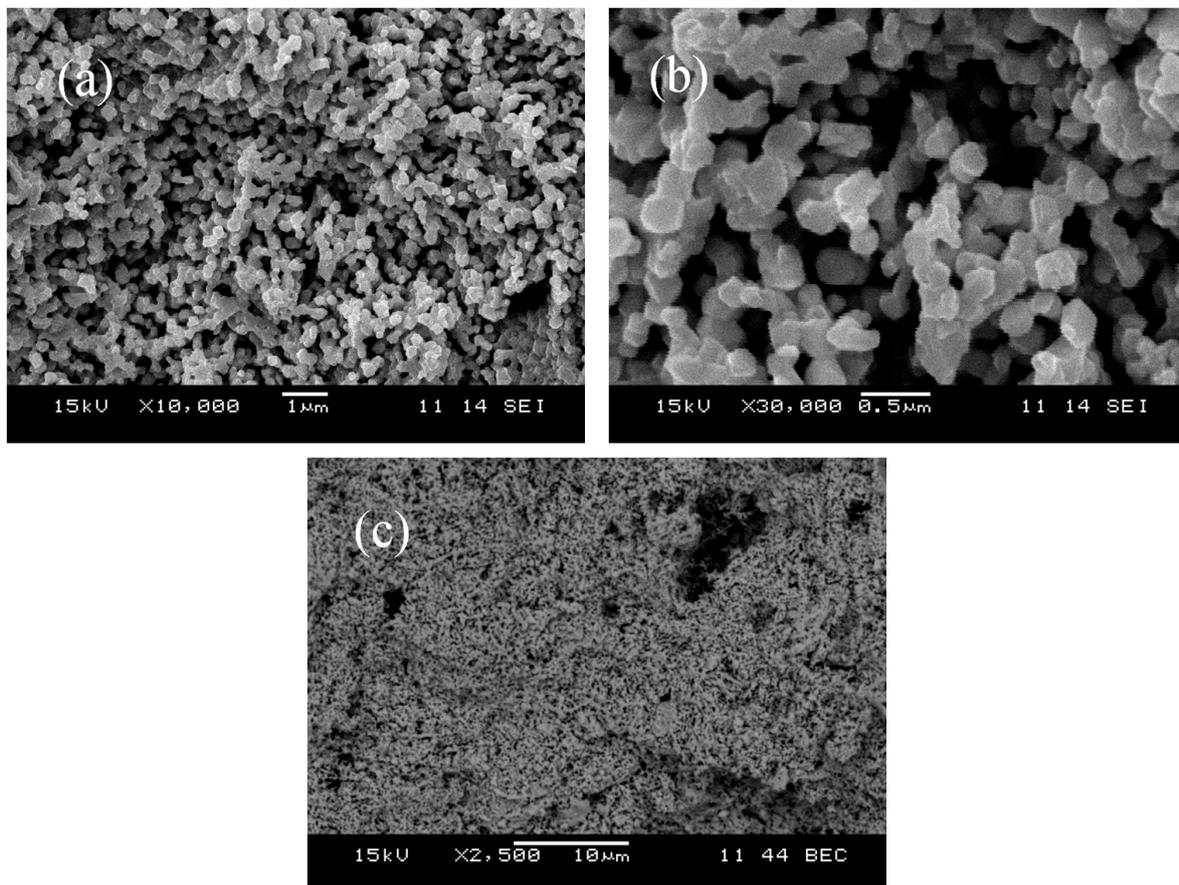


Figura 5.15 Micrografias de superfícies de uma fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pura. (a) e (b) elétrons secundários, e (c) elétrons retro-espalhados.

De forma geral, a Figura 5.15 sugeri uma morfologia com aglomerados que são constituídos por grãos menores que $\sim 1\mu\text{m}$. O tratamento térmico desses materiais a 1100°C não proporcionou o crescimento dos grãos, formando uma amostra porosa. Isso pode ter sido causado pelo tempo de patamar¹ ser reduzido, limitando seu crescimento.

Na micrografia com elétrons retro-espalhados (Figura 5.15 (c)) foi observado que, no geral, não há diferentes contrastes de tons de cinza dentro da amostra, evidenciando a formação de fase única.

Em alguns casos, para obter amostras homogêneas com distribuição de grãos grandes, de alta densidade e baixa porosidade são necessários vários tratamentos térmicos (calcinação) antes do tratamento de sinterização final. Na maioria dos casos, antes de cada processo de tratamento térmico, são repetidos os processos de maceração e prensagem das amostras. Para obtermos, de fato, amostras com boa conectividade seria necessário submetê-las a uma temperatura por volta de 70 % da temperatura de formação da fase (1100°C no nosso caso) por tempos longos. Podemos inferir que a adição de ácido na mistura dos óxidos colabora para uma maior rapidez no processo de difusão entre as partículas.

5.3.2 Série $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$

Realizamos a análise morfológica de todas as amostras da série $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$. Porém, as micrografias não apresentaram diferenças notáveis quando comparadas à amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pura, tanto para elétrons secundários quanto para elétrons retroespalhados. As micrografias das amostras $GdHoRu_2O_7$ e $Ho_2Ru_2O_7$ são mostradas nas Figuras 5.16 e 5.17, respectivamente. As micrografias obtidas das amostras são das superfícies de fratura e elas apresentaram microestrutura global bastante similares.

Em todas as micrografias pode ser observado que elas apresentam aglomerados constituídos por grãos submicrométricos, onde são compactados de forma uniforme; embora não tenham ainda se unido o suficiente para criar uma amostra com boa conectividade entre eles. Pode-

¹Tempo de patamar é o tempo de permanência da amostra no forno a partir do momento em que a temperatura estabiliza.

se sugerir que não ocorrem alterações significativas na morfologia dos compostos pirocloros, apesar de aumentar o teor de hólmio na estrutura, vemos que o tamanho do grão não varia da modo tão acentuado entre uma composição e outra.

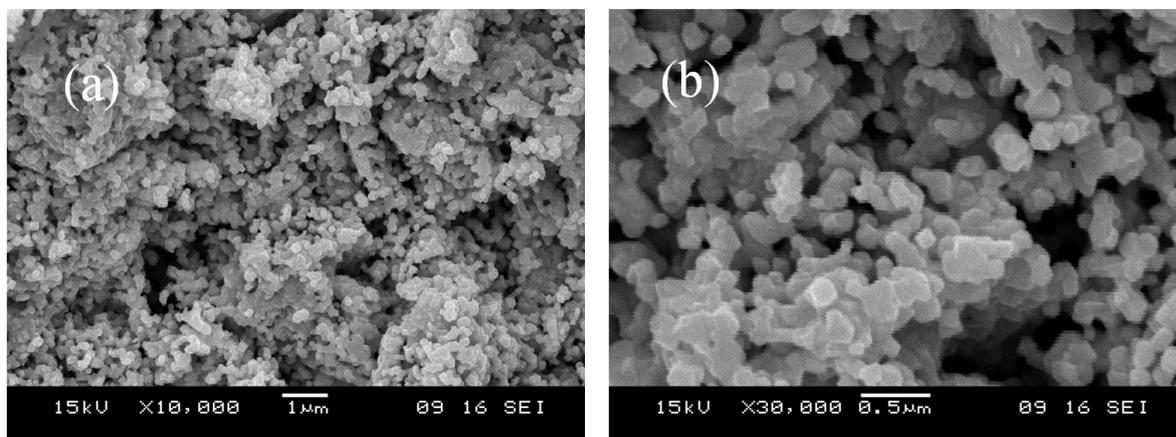


Figura 5.16 Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $GdHoRu_2O_7$.

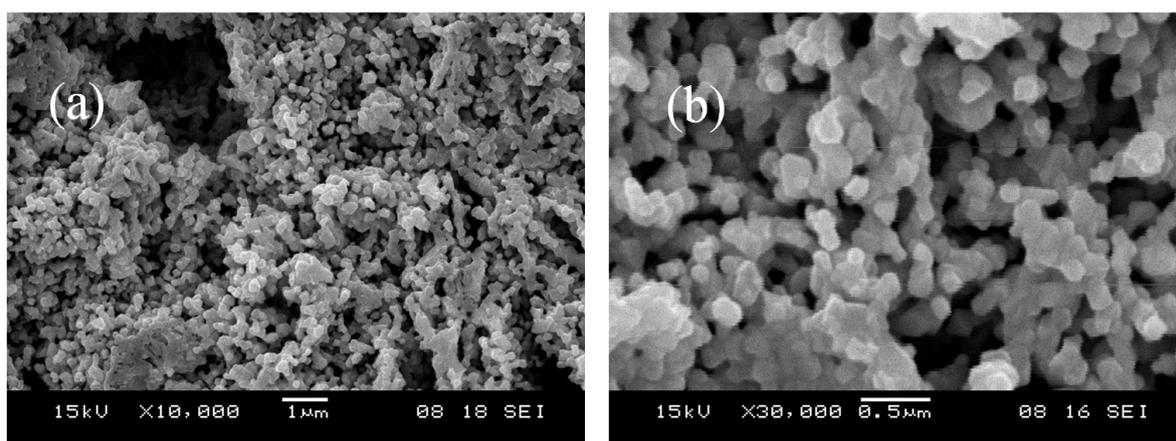


Figura 5.17 Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $Ho_2Ru_2O_7$.

5.3.3 Série $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$

As imagens da morfologia das amostras dopadas com Y foram obtidas através do MEV, por sinal SEI, e são apresentadas nas Figuras 5.18 e 5.19. Note que não há diferenças significativas entre as micrografias e nenhuma variação morfológica com a dopagem.

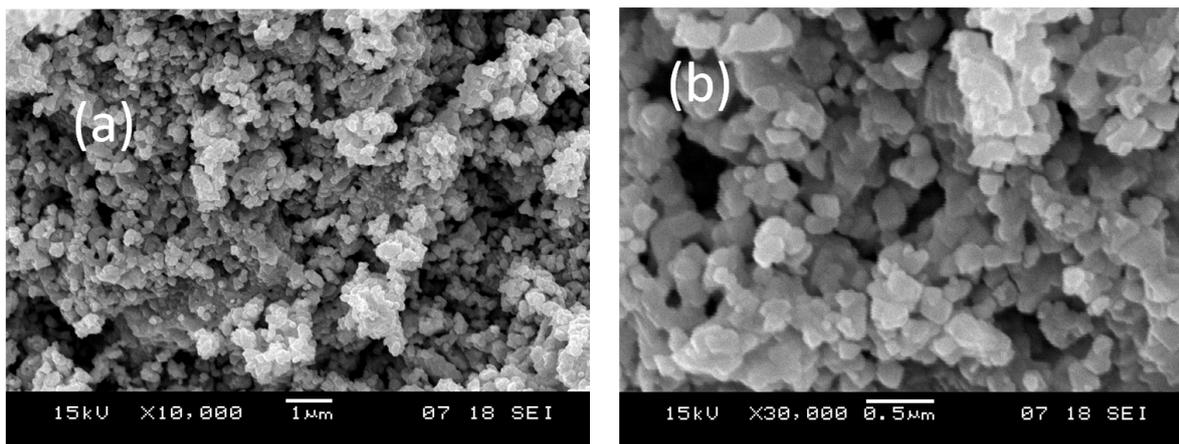


Figura 5.18 Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $GdYRu_2O_7$.

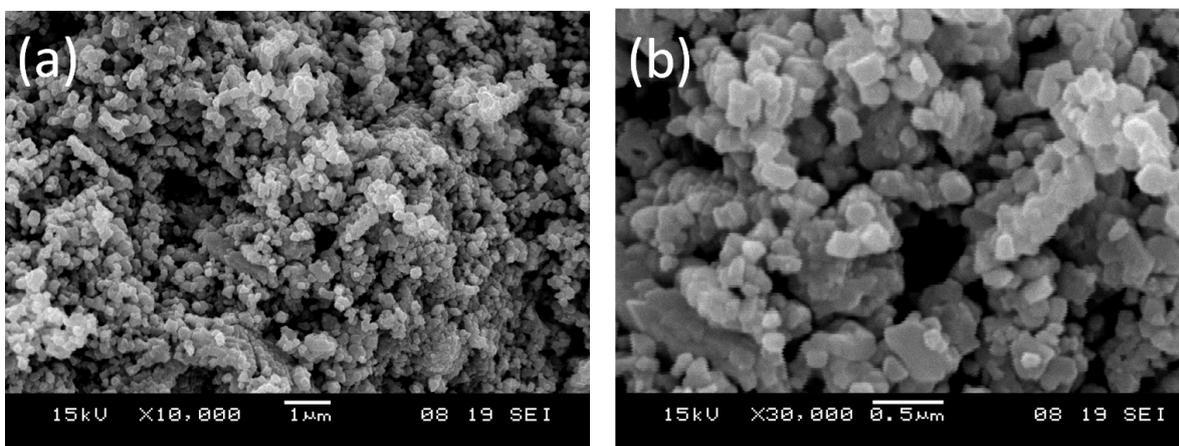


Figura 5.19 Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $Y_2Ru_2O_7$.

De forma geral, as amostras possuem grãos com tamanhos variados dentro do intervalo $0,1$ a $0,5\mu m$ com formação de aglomerados. Em todas as amostras pode ser observada conectividade entre os grãos, entretanto sem formação de pescoços ou poros. Assim, para os compostos produzidos neste trabalho, houve formação da fase pirocloro, contudo não obtivemos amostras sinterizadas e densificadas. As imagens com sinal BSE foram omitidas, visto que todas as amostras apresentaram homogeneidade de fases.

Estudo das propriedades magnéticas: Parte I

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas magnéticas realizadas nas amostras preparadas. Com o objetivo de estudar a contribuição dos íons Gd^{3+} , Ru^{4+} e Ho^{3+} nos pirocloros com estruturas $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ e dos íons Gd^{3+} e Ru^{4+} nos pirocloros com estruturas $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$, foram realizadas medidas de magnetização dc em função da temperatura. Estas medidas foram feitas usando as sequências FC e ZFC com as amostras em forma de pó. Os resultados aqui mostrados são da forma de susceptibilidade dc , calculada como:

$$\chi_{dc} = \frac{M}{H}. \quad (6.1)$$

Abordamos, então, os resultados do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ e em seguida mostramos as medidas das amostras das séries $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, com $M = Ho$ e Y .

6.1 Amostra $Gd_2Ru_2O_7$

Nas Figuras 6.1 e 6.2 apresentamos o comportamento da susceptibilidade dc em função da temperatura, para diferentes campos aplicados; 50 Oe e 1000 Oe , para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pura. Quando aplicamos um campo de 50 Oe (Figura 6.1), observamos que as curvas exibem irreversibilidade em baixas temperaturas ($T \sim 15 K$) e isso pode ser melhor observado na ampliação do gráfico, onde é mostrado com detalhe o trecho entre 2,5 K e 20 K . Aumentando o campo aplicado para 1000 Oe (Figura 6.2), essa irreversibilidade ainda é observada. Porém, há uma possível dependência da irreversibilidade com o campo magnético aplicado, apontada pela pronunciada diminuição da mesma no campo de 1000 Oe mostrada na Figura 6.2.

Na Figura 6.3 mostramos a curva do inverso da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura ($\chi_{(T)}^{-1}$), junto com o ajuste experimental da lei de Curie-Weiss para o caso ZFC

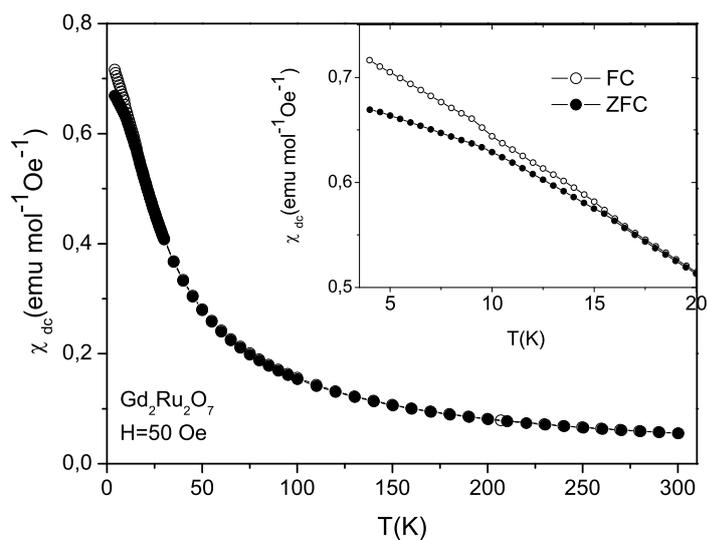


Figura 6.1 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$, com campo aplicado de 50 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a dependência da temperatura em uma faixa de temperatura de $2,5\text{K} \leq T \leq 20\text{K}$.

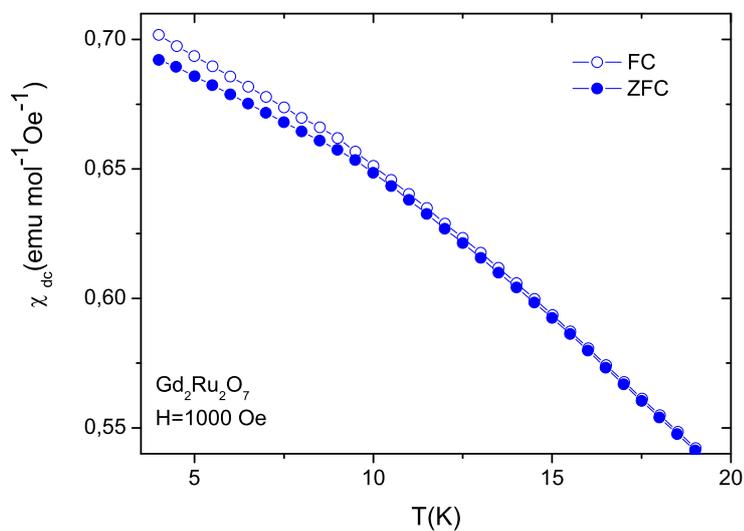


Figura 6.2 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$, com campo aplicado de 1000 Oe.

com campo aplicado de 1000 Oe. Um ótimo ajuste linear (comportamento paramagnético) foi obtido para temperaturas no intervalo de 35 K à temperatura ambiente (Figura 6.3). Os valores da constante de Curie e a constante de Weiss estimados do ajuste a 1000 Oe são: $C = 17,55 \text{ emu K Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\theta = -11,07 \text{ K}$, respectivamente. Estes valores estão em muito boa concordância com resultados da literatura, [54, 108]. Os dados obtidos dos ajustes para os dois campos, da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ estão resumidos na Tabela 6.1.

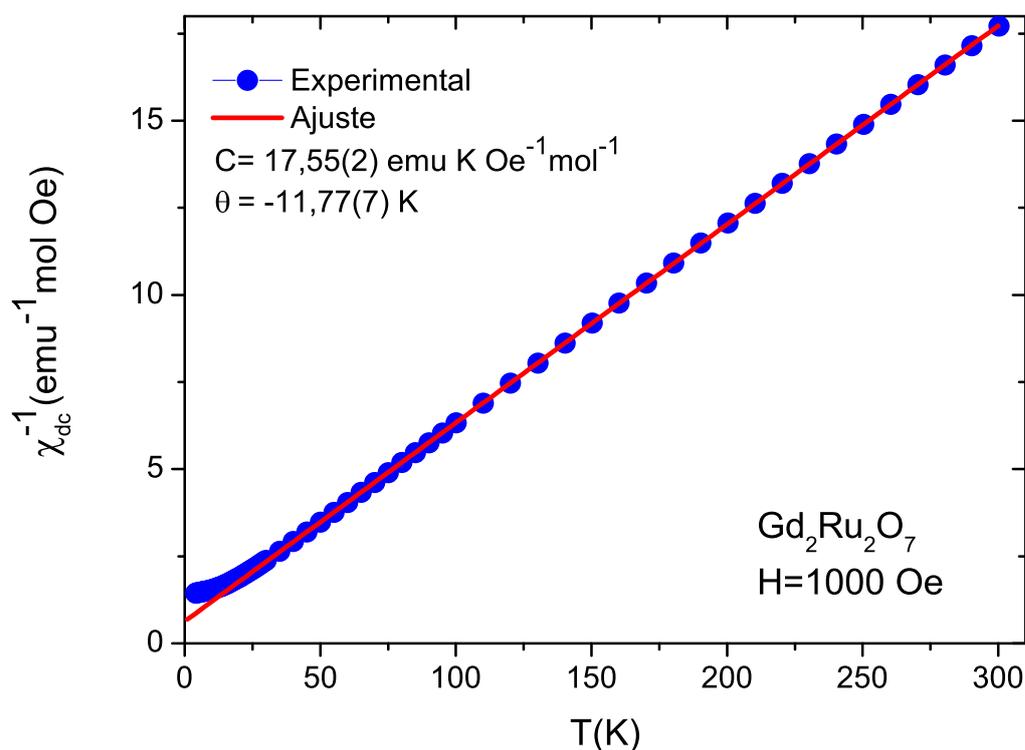


Figura 6.3 Curva do inverso da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Gd_2Ru_2O_7$, com campo aplicado de 1000 Oe. A linha vermelha representa o ajuste de acordo com a equação de Curie-Weiss.

Gurgul e colaboradores [54] realizaram medidas de magnetização dc, magnetização remanente (RM) e espectroscopia Mössbauer, e observaram uma transição para estado antiferromagnético em $T_N=114 \text{ K}$, acompanhada por uma pequena divergência entre as curvas FC e ZFC na susceptibilidade. Diferentemente do observado por Gurgul *et al.*, verificamos na amostra

| | Constantes de Curie-Weiss para o campo de 50 Oe | | | |
|---------------|---|--------------|-------------------------|-------------------------|
| | C ($emuK/molOe$) | θ (K) | μ_{exp} (μ_B) | μ_{eff} (μ_B) |
| $Gd_2Ru_2O_7$ | 17,152(8) | -11,51(8) | 11,71 | 11,92 |
| | Constantes de Curie-Weiss para o campo de 1000 Oe | | | |
| | C ($emuK/molOe$) | θ (K) | μ_{exp} (μ_B) | μ_{eff} (μ_B) |
| $Gd_2Ru_2O_7$ | 17,55(2) | -11,77(7) | 11,74 | 11,92 |

Tabela 6.1 Resultados dos ajustes das curvas $\chi_{dc}^{-1} \times T$ para amostra $Gd_2Ru_2O_7$ medidas com campos de 50 e 1000 Oe.

$Gd_2Ru_2O_7$ transição apenas em temperaturas abaixo de 30 K.

Taira e colaboradores [108] realizaram medidas de magnetização dc , calor específico a campo nulo e entropia na amostra $Gd_2Ru_2O_7$. Os estudos de calor específico confirmam o aparecimento de uma anomalia tipo λ , confirmando a transição em 114 K. Segundo esses autores, essa transição não é observada nas curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura, pelo fato do alto momento magnético dos íons de terras raras inibirem o ordenamento magnético dos íons Ru^{4+} . Um aspecto interessante é que os autores não observaram irreversibilidade em baixas temperaturas. Isto provavelmente deve-se ao fato de que tais estudos foram realizados a altos campos, 10 kOe, o que, como vimos, inibe a diferença entre as curvas FC e ZFC.

Na temperatura de ~ 35 K, a curva do $\chi_{dc}^{-1} \times T$ começa a desviar-se do comportamento linear da lei de Curie-Weiss, o que é observado também por Gurgul e colaboradores [54]. Esse desvio é causado por um congelamento abrupto dos momentos magnéticos do gadolínio.

Taira *et al.* [108] e Gurgul *et al.* [54] apresentaram desvio da lei Curie-Weiss em ~ 35 K, confirmado pelo ajuste de Curie-Weiss, representado na Figura 6.3, semelhantemente aos nossos resultados. Nossas medidas não apresentaram transição em 114 K e é observado irreversibilidade a partir de ~ 15 K. Existem também algumas divergências com os resultados relatados por Taira *et al.* [53], os quais revelam que nenhuma transição magnética é observada por qualquer dos outros pirocloros com rutênio $R_2Ru_2O_7$ (R = Gd, Yb) na faixa de temperatura de 5 K a 300 K. Nossos resultados evidenciam a existência de duas transições magnéticas, em

16 K e em 10 K como mostrado na Figura 6.1. Porém, as nossas medidas são insuficientes para obtermos um entendimento aprofundado sobre os ordenamentos em baixas temperaturas e explicarmos as irreversibilidades.

Uma extensão deste estudo seria necessária para confirmar alguns dos resultados apontados acima. Por exemplo, um estudo de difração de nêutrons e de calor específico poderia apontar as transições magnéticas em 114 K, a dinâmica de spins em torno de 35 K e 10 K; medidas de susceptibilidade dc em função da temperatura para outros campos aplicados complementaria o estudo das irreversibilidades observadas, etc.

6.2 Caracterização magnética: $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, para $0 \leq x \leq 2$

As medidas de susceptibilidade magnética dc como função da temperatura e seus respectivos ajustes foram feitos para toda a série $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, os dados estão reunidos na Tabela 6.2. Vamos mostrar resultados em forma de gráficos apenas para as amostras com $x = 0,2$; 1,0 e 2,0; que são apresentadas nas Figuras 6.4, 6.5 e 6.6, respectivamente.

Nestas figuras podemos observar as curvas de susceptibilidade para os dois valores de campos aplicados: 50 Oe e 1000 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a curva do inverso da susceptibilidade para o campo de 1000 Oe, juntamente com o ajuste de Curie-Weiss representado por uma linha vermelha. Com o intuito de melhorar a visualização na parte inicial das curvas do χ_{dc}^{-1} , as figuras oferecem uma ampliação das medidas no intervalo de baixas temperaturas.

Na Figura 6.4 mostramos χ_{dc} em função da temperatura para $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$. Note que a fração de hólmio introduzida na estrutura é de apenas 10,0% e essa quantidade é suficiente para reduzir pronunciadamente a irreversibilidade em baixas temperaturas. Observa-se um comportamento paramagnético no intervalo de 24 K a 300 K. O desvio da lei de Curie-Weiss para ambos os campos aplicados acontece em $T < 24$ K. Um ótimo ajuste linear foi obtido para temperaturas acima de 24 K estendido até a temperatura ambiente. Os valores da constante de Curie e a constante de Weiss estimados do ajuste de 1000 Oe são: $C = 18,98 \text{ emuKOe}^{-1}\text{mol}^{-1}$

e $\theta = -10,57 K$, respectivamente. O valor de θ é negativo, indicando que a amostra apresenta um ordenamento antiferromagnético.

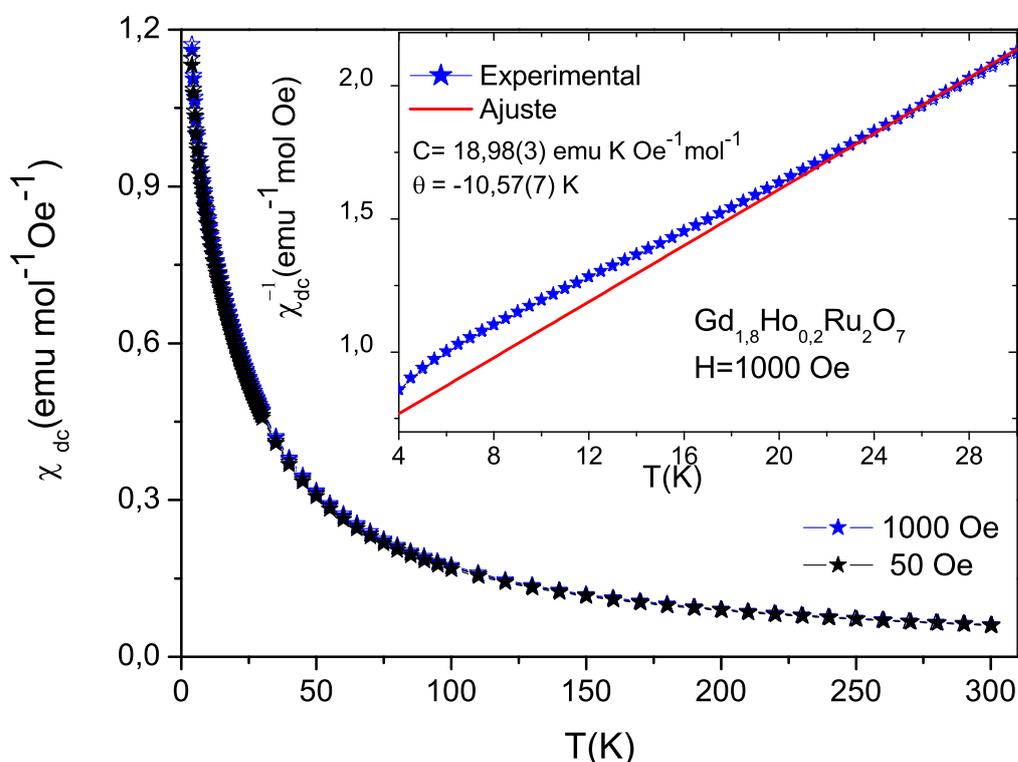


Figura 6.4 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$, com campo aplicado de 50 Oe e 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste utilizando a lei de Curie-Weiss.

Para a amostra $GdHoRu_2O_7$ (Figura 6.5) é observado um comportamento paramagnético no intervalo de 13 K a 300 K. Em baixas temperaturas ($T < 13 K$) é observado um desvio da lei de Curie-Weiss, evidenciado na ampliação para $4 K \leq T \leq 16 K$. A fração de hólmio introduzida na estrutura é de 50,0% e essa quantidade é suficiente para destruir a irreversibilidade em baixas temperaturas. Um ótimo ajuste linear foi obtido para temperaturas acima de 13 K estendido até a temperatura ambiente. Os valores da constante de Curie e a constante de Weiss estimados do ajuste de 1000 Oe são: $C = 22,39 \text{ emuK Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\theta = -3,53 K$, respectivamente. O valor

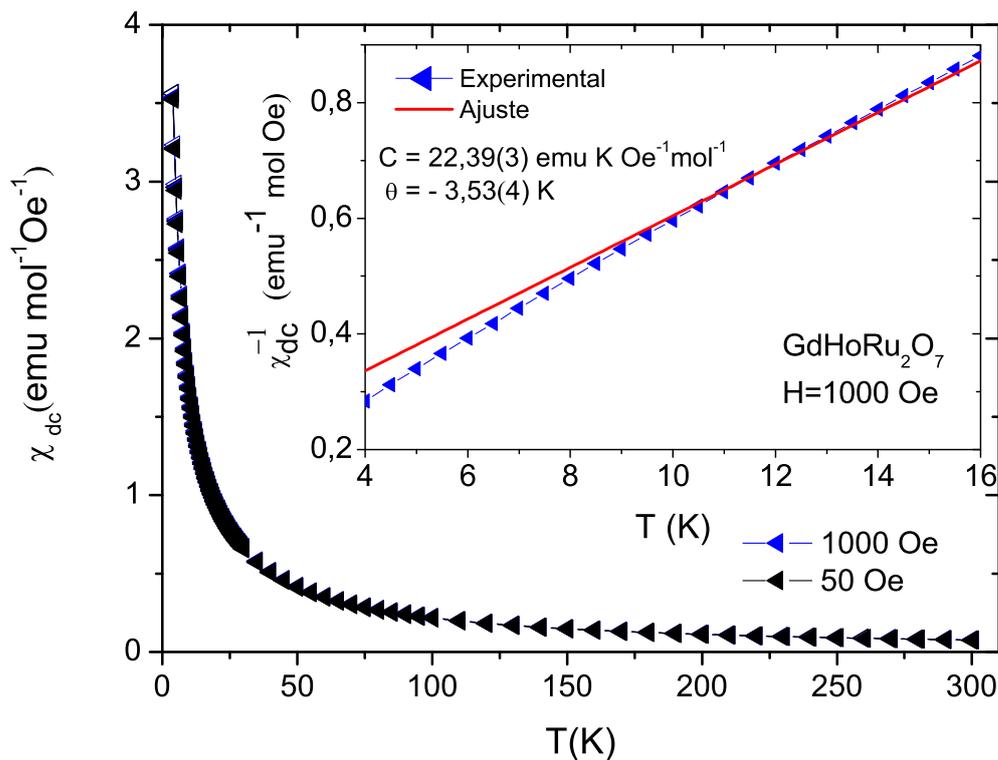


Figura 6.5 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $GdHoRu_2O_7$, com campo aplicado de 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste utilizando a lei de Curie-Weiss.

da constante de Weiss negativa é um indício de uma transição antiferromagnética.

Na amostra $Ho_2Ru_2O_7$ é observado um comportamento paramagnético no intervalo de 13,5 K a 300 K. O desvio da lei de Curie-Weiss para ambos os campos aplicados acontece em $T < 13,5$ K (Figura 6.6). O comportamento observado pode ser descrito pela equação:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + \alpha; \quad (6.2)$$

onde α é um termo independente da temperatura [108]. Este termo corresponde à contribuição paramagnética dos elétrons nas camadas cheias, conhecido como paramagnetismo de Van Vleck, é atribuída a perturbação dos movimentos orbitais dos mesmos quando movimentam-se

num campo magnético.

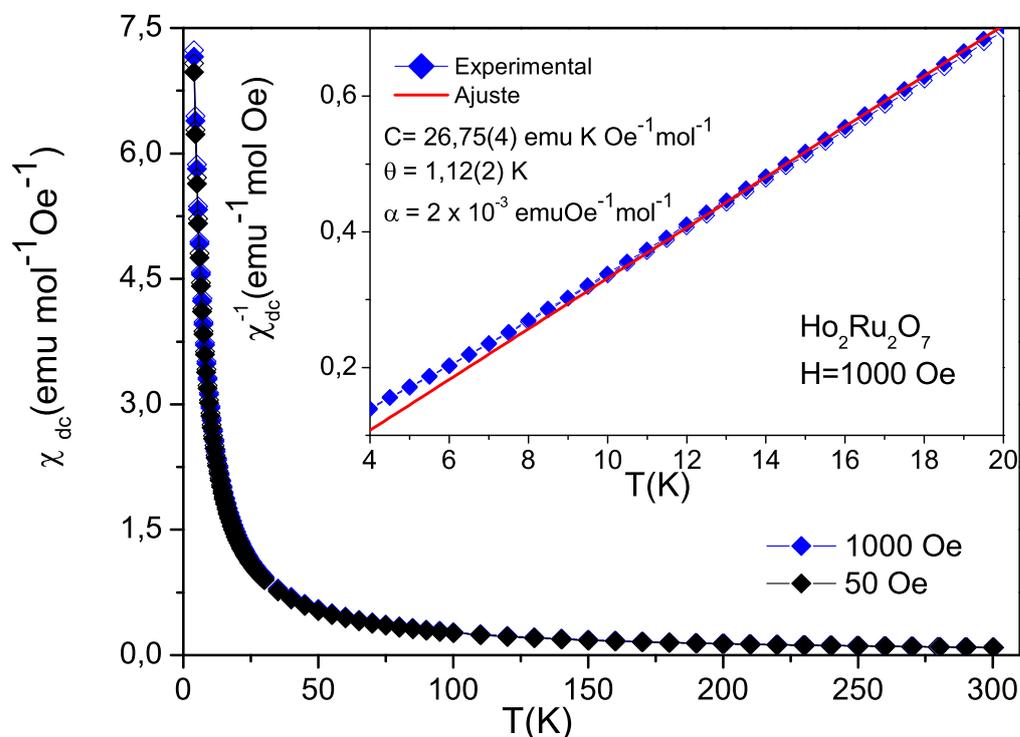


Figura 6.6 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Ho_2Ru_2O_7$, com campo aplicado de 50 Oe e 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste com a equação de Curie-Weiss.

Os valores das constantes de Curie e de Weiss assim como o termo independente da temperatura, estimados do ajuste de 1000 Oe, são: $C = 26,75 \text{ emuK Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\theta = 1,12 \text{ K}$ e $\alpha = 2 \times 10^{-3} \text{ emu Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente. Esses valores concordam bem com os valores reportados na literatura [108]. O ajuste da região paramagnética indica que o material apresenta uma transição ferromagnética devido ao valor positivo da constante θ .

Ao analisar os gráficos dessas amostras, observamos um indicativo de que as curvas de susceptibilidade, na região paramagnética, não dependem do valor do campo aplicado, pois não apresentam qualquer mudança significativa quando aplicamos 50 ou 1000 Oe. Porém, para

confirmar é necessário fazer medidas de magnetização em função do campo aplicado.

Os resultados obtidos dos ajustes para o campo de 1000 Oe, de todas as amostras da série $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, estão resumidos na Tabela 6.2. Note que a partir da amostra $Gd_{0,8}Ho_{1,2}Ru_2O_7$ já temos a contribuição do paramagnetismo de Van Vleck nos ajustes. As amostras de pouca concentração de Ho, ou seja, $x < 1,2$ têm esse valor considerado insignificante no momento do ajuste.

| | Constantes de Curie-Weiss para o campo de 1000 Oe | | | | |
|---------------------------|---|-----------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| | C (emuK/molOe) | θ (K) | μ_{exp} (μ_B) | μ_{eff} (μ_B) | α (emu/molOe) |
| $Gd_2Ru_2O_7$ | 17,55(2) | -11,77(7) | 11,84 | 11,92 | - |
| $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$ | 18,98(3) | -10,57(7) | 12,35 | 12,32 | - |
| $Gd_{1,6}Ho_{0,4}Ru_2O_7$ | 19,29(2) | -8,85(4) | 12,42 | 12,72 | - |
| $Gd_{1,4}Ho_{0,6}Ru_2O_7$ | 20,45(2) | -6,69(2) | 13,10 | 12,79 | - |
| $Gd_{1,2}Ho_{0,8}Ru_2O_7$ | 21,25(2) | -5,05(3) | 13,04 | 13,48 | - |
| $GdHoRu_2O_7$ | 22,39(3) | -3,53(4) | 13,36 | 13,84 | - |
| $Gd_{0,8}Ho_{1,2}Ru_2O_7$ | 22,60(2) | -1,791(9) | 13,44 | 14,19 | 0,0104(5) |
| $Gd_{0,6}Ho_{1,4}Ru_2O_7$ | 23,96(4) | -0,45(2) | 13,84 | 14,54 | 0,0099(7) |
| $Gd_{0,4}Ho_{1,6}Ru_2O_7$ | 24,23(2) | 0,26(1) | 13,92 | 14,87 | 0,0088(3) |
| $Gd_{0,2}Ho_{1,8}Ru_2O_7$ | 24,53(5) | 0,69(3) | 14,01 | 15,20 | 0,0061(7) |
| $Ho_2Ru_2O_7$ | 26,75(4) | 1,12(2) | 14,63 | 15,32 | 0,0023(5) |

Tabela 6.2 Resultados dos ajustes das curvas do inverso da susceptibilidade dc em função da temperatura para amostras $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ medidos com campo de 1000 Oe.

O valor negativo de θ nos leva a concluir que o desvio da lei de Curie-Weiss é devido a uma ordem antiferromagnética presente nas amostras com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2$ e 1,4; já para as amostras com $x = 1,6; 1,8$ e 2,0; há evidências que a ordem magnética foi alterada para ferromagnética, uma vez que a constante de Weiss foi positiva. Estudos de calor específico nas amostras $Gd_2Ru_2O_7$ e $Ho_2Ru_2O_7$ mostraram anomalias em cerca de 106 e 92 K, respectivamente [9], que estão associadas à ordem magnética de longo alcance dos íons Ru^{4+} .

Comparando o momento magnético experimental (μ_{exp}) com o momento magnético efetivo (μ_{eff}) das amostras na Tabela 6.2, observamos que os valores são bastante próximos indicando o ótimo ajuste das curvas.

Na Figura 6.7, fazemos uma comparação das curvas de susceptibilidade de todas as amostras da série $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, sob o campo de 1000 Oe. Evidenciamos que a presença do hólmio nestas amostras faz aumentar a magnitude da susceptibilidade. Isso é atribuído ao momento magnético do Ho^{3+} , pois é maior que o momento magnético do Gd^{3+} , o qual está sendo substituído na estrutura.

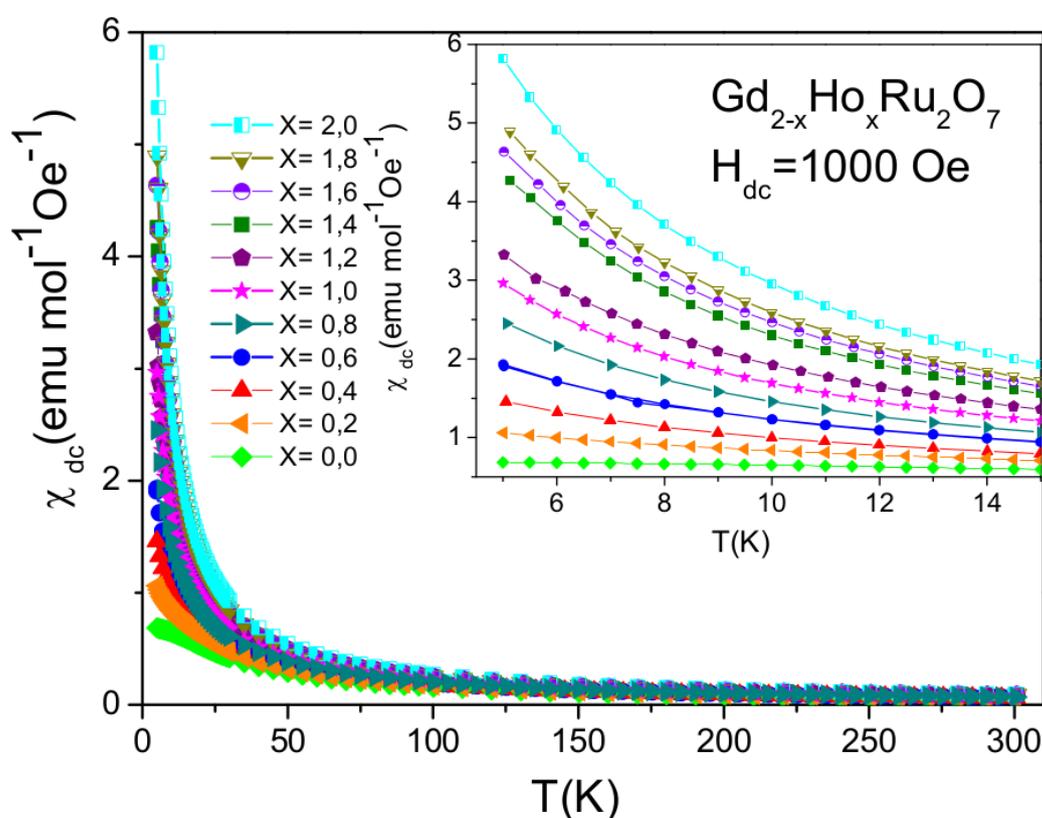


Figura 6.7 Curva da susceptibilidade magnética *dc* em função da temperatura, das amostras $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, sendo $0 \leq x \leq 2$, com campo aplicado de 1000 Oe.

Bansal e colaboradores [22, 110] estudaram a possibilidade do sistema $Ho_2Ru_2O_7$ ter um comportamento magnético tipo spin ice. Eles realizaram medidas de susceptibilidade magnética *dc* em função da temperatura e magnetização em função do campo aplicado. Os ajustes

são analisados num intervalo de temperatura de 200 K a 350 K, desviando da lei de Curie-Weiss abaixo de 200 K. Os valores das constantes de Curie e de Weiss estimados do ajuste são: $C = 9,60 \text{ emuKOe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\theta = -4 \text{ K}$. É observada uma pequena irreversibilidade nas curvas FC e ZFC em 95 K. Em conclusão, os autores afirmam que é necessário investigar o tipo de ordenamento com outras medidas, tais como: susceptibilidade *ac* de baixa temperatura, calor específico e difração de nêutrons para confirmar o fenômeno spin ice desse sistema.

Wiebe e colaboradores [109] também estudaram a possibilidade do sistema $Ho_2Ru_2O_7$ ter um comportamento magnético tipo spin ice, e para isso realizaram medidas de difração de nêutrons. Os valores das constantes de Curie e de Weiss estimados do ajuste são: $C = 9,29 \text{ emuKOe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\theta = -3 \text{ K}$. Apesar do valor do θ ser negativo, medidas de difração de nêutrons indicaram que o spin Ho^{3+} tem uma rede de interações ferromagnéticas. Eles também observam uma pequena irreversibilidade entre as curvas FC e ZFC abaixo de 95 K. Em conclusão, os autores afirmam que $Ho_2Ru_2O_7$ não possui transição para o estado spin ice, mas apenas duas transições magnéticas, com ordenamento dos momentos de Ru^{4+} e Ho^{3+} a 95 K e 1,4 K, respectivamente.

Em nossos resultados para a amostra $Ho_2Ru_2O_7$, as constantes de Curie e de Weiss retiradas dos ajustes são próximas das encontradas por Taira *et al.* [108], pois o valor da constante θ é positivo, indicando um ordenamento ferromagnético. Em nossas medidas também não observamos irreversibilidade magnética em todo o intervalo de temperatura estudado (de 5 K a 300 K). Porém, ao contrário dos resultados mostrados por Taira *et al.*, conseguimos ajustar o comportamento magnético pela lei de Curie-Weiss em quase todo intervalo de temperatura (13.5 - 300 K), como visto na Figura 6.6.

Em contraste com os resultados mostrados por Bansal e Wiebe *et al.* [22, 110, 109], não observamos irreversibilidade magnética no intervalo de temperatura de 5 K a 300 K, apenas um pequeno desvio da lei de Curie-Weiss em temperaturas menores que $\sim 13,5 \text{ K}$. Em relação às constantes de Curie e de Weiss, também não temos resultados em comum. Porém, concordamos com Wiebe *et al.* com o fato de que o ordenamento magnético em baixa temperatura do sistema $Ho_2Ru_2O_7$ é do tipo ferromagnético.

6.3 Caracterização magnética: $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$, para $0 \leq x \leq 2$

As curvas de susceptibilidade magnética dc em função da temperatura para os compostos dopados com 10, 50 e 100 % são mostradas nas Figuras 6.8, 6.9, 6.10, 6.11, assim como os gráficos $(\chi_{dc}^{-1} \times T)$ ajustados com a lei de Curie-Weiss.

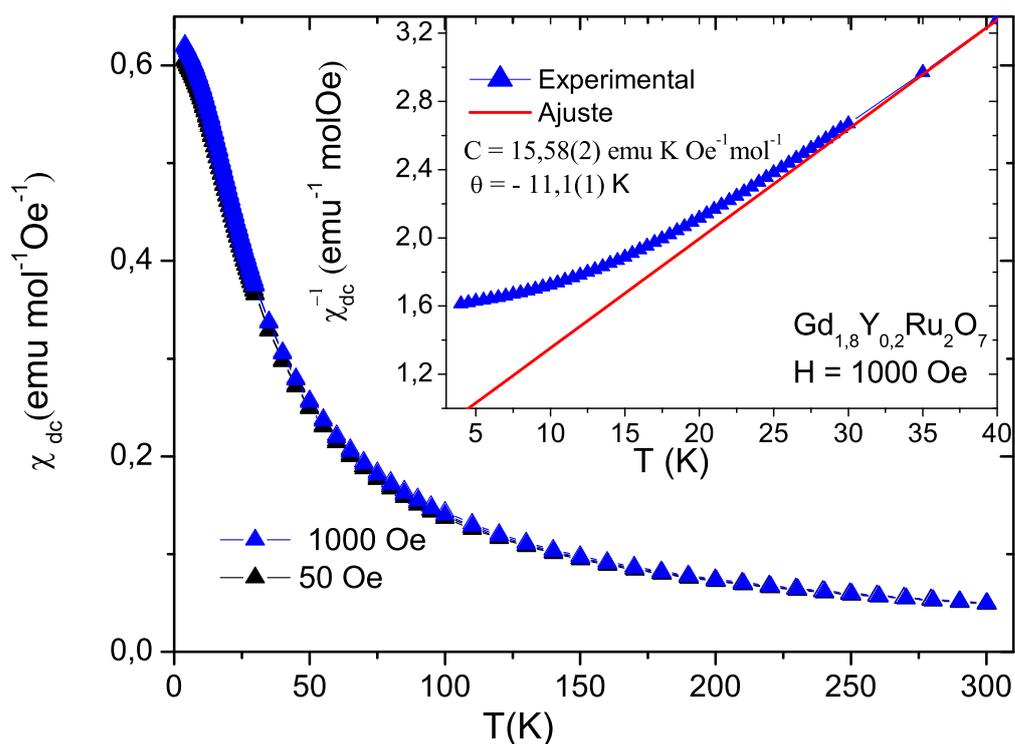


Figura 6.8 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$, com campo aplicado de 50 Oe e 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste utilizando a lei de Curie-Weiss.

O comportamento em baixas temperaturas se mostrou diferente em todas as composições. A dopagem com $x = 0,2$ (Figura 6.8) é bastante distinta da obtida para amostra $Gd_2Ru_2O_7$, pois para essa amostra a irreversibilidade entre as curvas FC e ZFC é pouco observada em 50 Oe e inexistente quando aplicado o campo de 1000 Oe. A Figura 6.8 mostra em destaque a curva

do inverso da susceptibilidade em função da temperatura. Observamos que o desvio da Lei de Curie-Weiss acontece em 35 K , isso é uma constância nos resultados das outras dopagens com ítrio, onde também observa-se um desvio do comportamento paramagnético em 35 K . As constantes de Curie e Weiss foram obtidas a partir dos ajustes. A constante de Weiss sendo negativa é um indicativo que o ordenamento é antiferromagnético em baixas temperaturas.

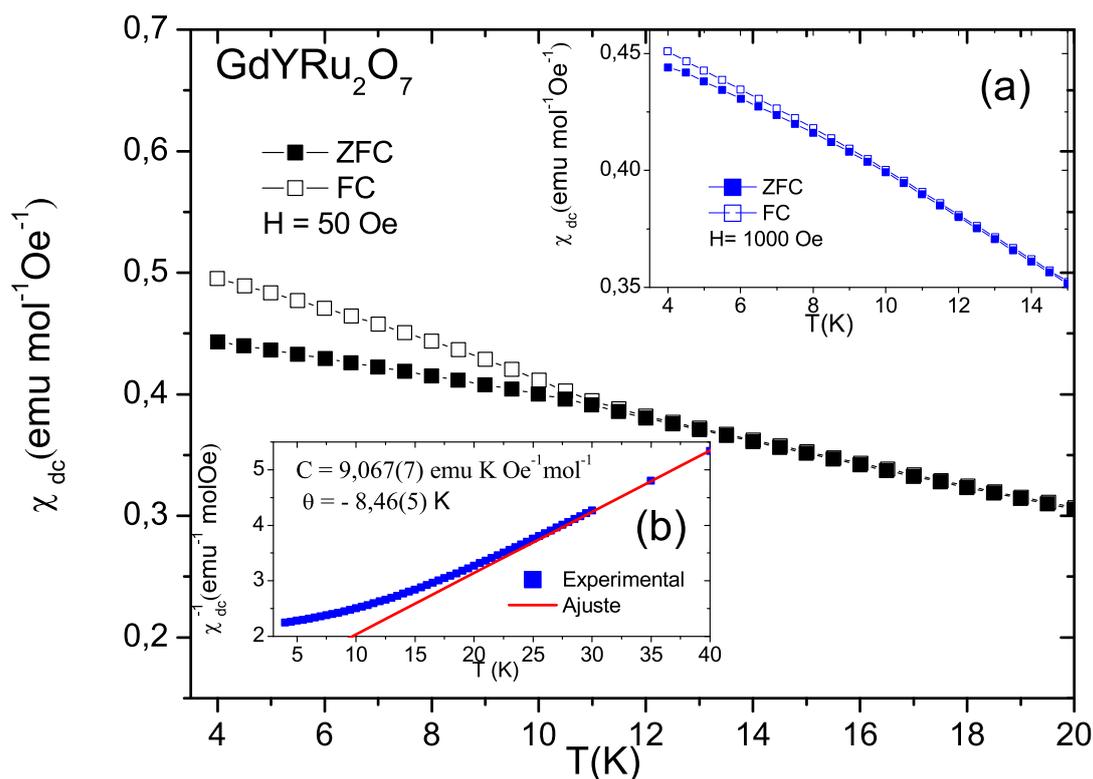


Figura 6.9 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $GdYRu_2O_7$, com campo aplicado de 50 Oe . Em destaque está: (a) curva da susceptibilidade magnética dc com campo aplicado de 1000 Oe e (b) curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

A amostra $GdYRu_2O_7$ apresenta uma irreversibilidade bem pronunciada a partir de $\sim 11\text{ K}$ (ver Figura 6.9 para o campo aplicado de 50 Oe), que é inibida pelo aumento do campo magnético aplicado; veja em detalhe na Figura 6.9 (a) para o campo de 1000 Oe . Essas peculiari-

dades nas irreversibilidades em baixa T sugerem que o aumento da dopagem, primeiramente, enfraquece as interações entre os momentos do Gd , fato indicado pelo composto $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$ e evidencia a forte frustração entre os momentos dos íons Ru^{4+} , visto em $GdYRu_2O_7$. Analisando o ajuste mostrado em detalhe na Figura 6.9 (b), observa-se um comportamento paramagnético no intervalo de 35 K a 300 K. A curva do inverso da susceptibilidade é mostrada em baixas temperaturas para poder analisar com detalhe o desvio da Lei de Curie-weiss. O valor de θ é negativo e indica que a amostra possui ordenamento antiferromagnético abaixo de 35 K.

Seguindo as medidas de χ_{dc} em função de T , com campo aplicado de 1000 Oe, seguiu-se o estudo do pirocloro $Y_2Ru_2O_7$. A Figura 6.10 ilustra o comportamento para as curvas FC e ZFC, num campo aplicado de 1000 Oe. A pequena resposta do material é inteiramente devida aos momentos magnéticos do rutênio e é responsável pela diferença entre FC e ZFC em todo o intervalo de temperatura. Notamos que para se obter uma resposta magnética precisamos de medidas a campos maiores. Assim, a Figura 6.11 apresenta a dependência da susceptibilidade dc com a temperatura para os campos de 10 kOe e 50 kOe.

Observe que há uma transição em 80 K (Figura 6.11) acompanhada de uma grande diferença entre as curvas FC e ZFC. Este comportamento indica a existência de frustração, nesta estrutura, oriunda das interações antiferromagnéticas entre os íons Ru^{4+} , levando a uma transição spin glass [49]. Medidas de calor específico realizadas por Ito *et al.* [9] apresentaram um pico na temperatura de transição T_G , indicando uma transição magnética de segunda ordem; isto leva a uma ordem magnética de longo alcance apesar do comportamento spin glass apresentado. Nenhuma mudança é observada na temperatura de transição ou no comportamento da irreversibilidade quando se aplicam campos de diferentes magnitudes (10 kOe e 50 kOe). Uma vez que a interação é antiferromagnética entre os momentos magnéticos e conhecendo a distribuição do rutênio em tetraedros na estrutura pirocloro, o que foi apresentado no capítulo 2, identificamos o composto $Y_2Ru_2O_7$ como um sistema geometricamente frustrado.

Se compararmos a resposta magnética do $Y_2Ru_2O_7$ com o $Gd_2Ru_2O_7$, vemos que o último tem um valor de susceptibilidade magnética 11 vezes maior do que $Y_2Ru_2O_7$.

Os valores das constantes C e θ estão explicitados na Tabela 6.3 juntamente com os valores experimentais e calculados dos momentos efetivos para os diversos sistemas $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$

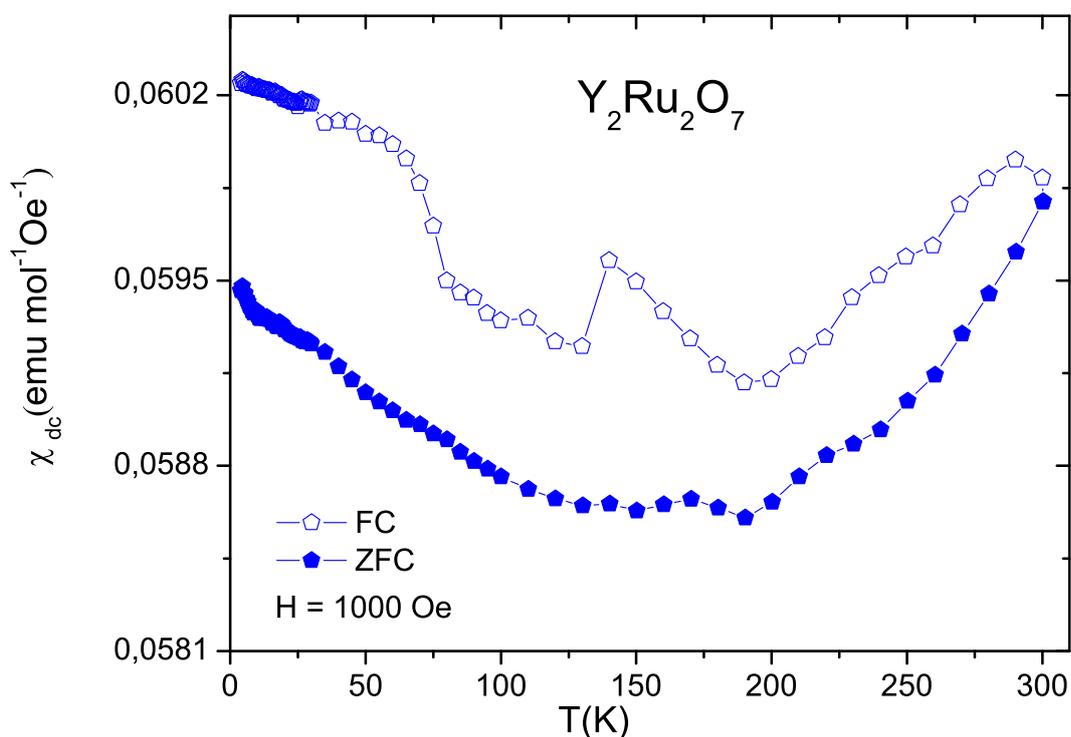


Figura 6.10 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Y_2Ru_2O_7$ pura, com campo aplicado de 1000 Oe.

estudados. Como era esperado, a medida que o ítrio entra na estrutura há uma diminuição do momento efetivo dos sistemas acentuada pelo aumento do teor do dopante. Assim, é provável que, nas amostras dopadas, a resposta magnética do sítio Ru^{4+} é mascarada pela elevada resposta dos íons Gd^{3+} , ou seja, o momento magnético intenso do Gd enfraquece a interação entre os íons do rutênio e consequentemente a frustração do sistema.

Ressaltamos que para a obtenção de um bom acordo entre o momento magnético experimental e os valores teóricos é necessário incluir a contribuição de todos os sítios magnéticos Gd e Ru . Assim, o momento magnético foi avaliado considerando as contribuições orbital e de spin, sendo $2(J(J+1))^{1/2}$ para íons Gd^{3+} , enquanto para íons Ru^{4+} considerou apenas a contribuição de spin $2(S(S+1))^{1/2}$ em um estado de spin baixo, com $S = 1$ [54]. A concordância

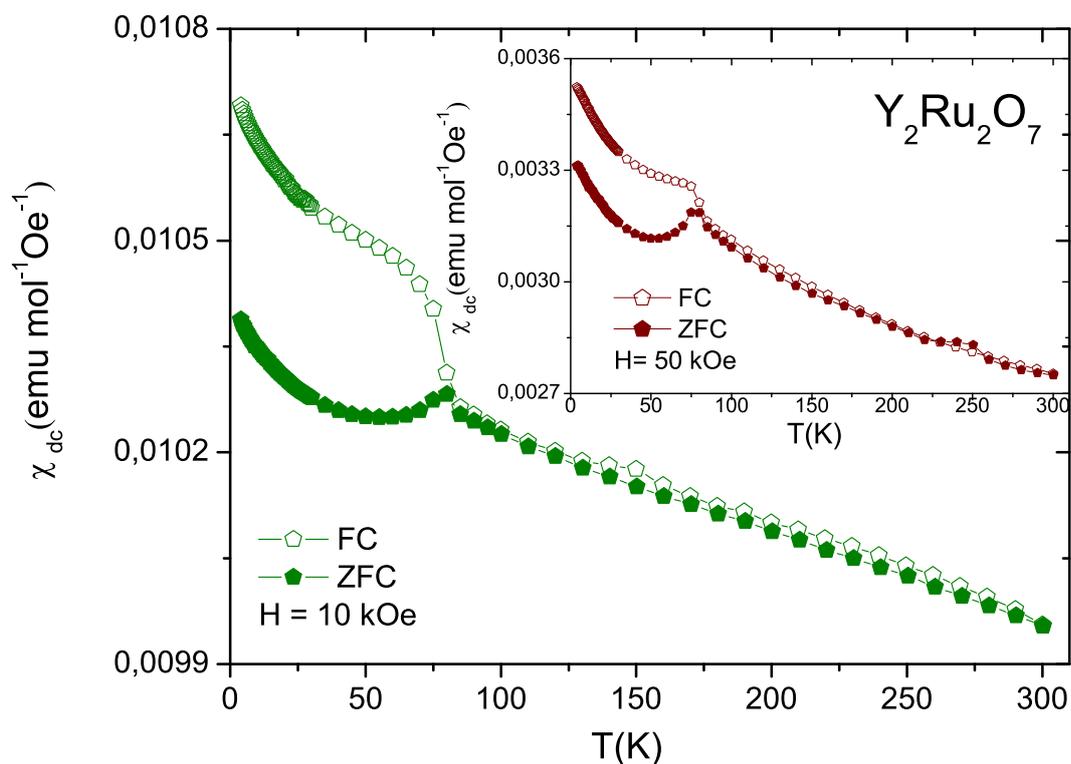


Figura 6.11 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Y_2Ru_2O_7$, com campo aplicado de 10 kOe e 50 kOe.

entre os valores de μ_{exp} e μ_{eff} indica que a resposta magnética das amostras estudadas surge a partir da contribuição de ambos os sítios magnéticos.

Tem sido observado, em estudos anteriores, que $\theta = -1250$ K para $Y_2Ru_2O_7$ [54], mostrando que este é um sistema altamente frustrado, e não que é fortemente antiferromagnético [128]. Como pode ser visto na Tabela 6.3, o nosso estudo mostra uma diminuição em módulo dos valores da constante de Weiss para o composto $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$, com a diminuição do teor de Gd, indicando uma inibição das interações AFM. Nós concluímos que a ordem antiferromagnética nos sistemas $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ é principalmente devido aos íons Gd^{3+} .

Analisando a Figura 6.12, onde fazemos uma comparação das curvas de susceptibilidade de todas as amostras da série $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ sob o campo de 1000 Oe, observamos que a

| | Constantes de Curie-Weiss para o campo de 1000 Oe | | | |
|--------------------------|---|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| | C ($emuK/molOe$) | θ (K) | μ_{exp} (μ_B) | μ_{eff} (μ_B) |
| $Gd_2Ru_2O_7$ | 17,55(2) | -11,77(7) | 11,84 | 11,92 |
| $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$ | 15,58(2) | -11,1(1) | 11,17 | 11,37 |
| $Gd_{1,6}Y_{0,4}Ru_2O_7$ | 14,26(1) | -10,01(6) | 10,68 | 10,81 |
| $Gd_{1,4}Y_{0,6}Ru_2O_7$ | 12,60(1) | -9,42(7) | 10,04 | 10,21 |
| $Gd_{1,2}Y_{0,8}Ru_2O_7$ | 11,06(1) | -9,04(8) | 9,41 | 9,57 |
| $GdYRu_2O_7$ | 9,067(7) | -8,46(5) | 8,52 | 8,89 |
| $Gd_{0,8}Y_{1,2}Ru_2O_7$ | 7,034(4) | -8,35(3) | 7,50 | 8,15 |
| $Gd_{0,6}Y_{1,4}Ru_2O_7$ | 5,52(1) | -7,9(1) | 6,65 | 7,33 |
| $Gd_{0,4}Y_{1,6}Ru_2O_7$ | 3,890(8) | -7,88(9) | 5,58 | 6,42 |
| $Gd_{0,2}Y_{1,8}Ru_2O_7$ | 2,09(1) | -9,9(2) | 4,09 | 5,35 |

Tabela 6.3 Resultados de ajustes das curvas do inverso da susceptibilidade para amostras $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ medidos com campo de 1000 Oe.

presença do ítrio nestas amostras faz diminuir a susceptibilidade de acordo com a concentração do dopante. Isso é atribuído à ausência de momento magnético do íon dopante Y^{3+} e do alto valor de momento do íon Gd^{3+} , o qual está sendo substituído na estrutura.

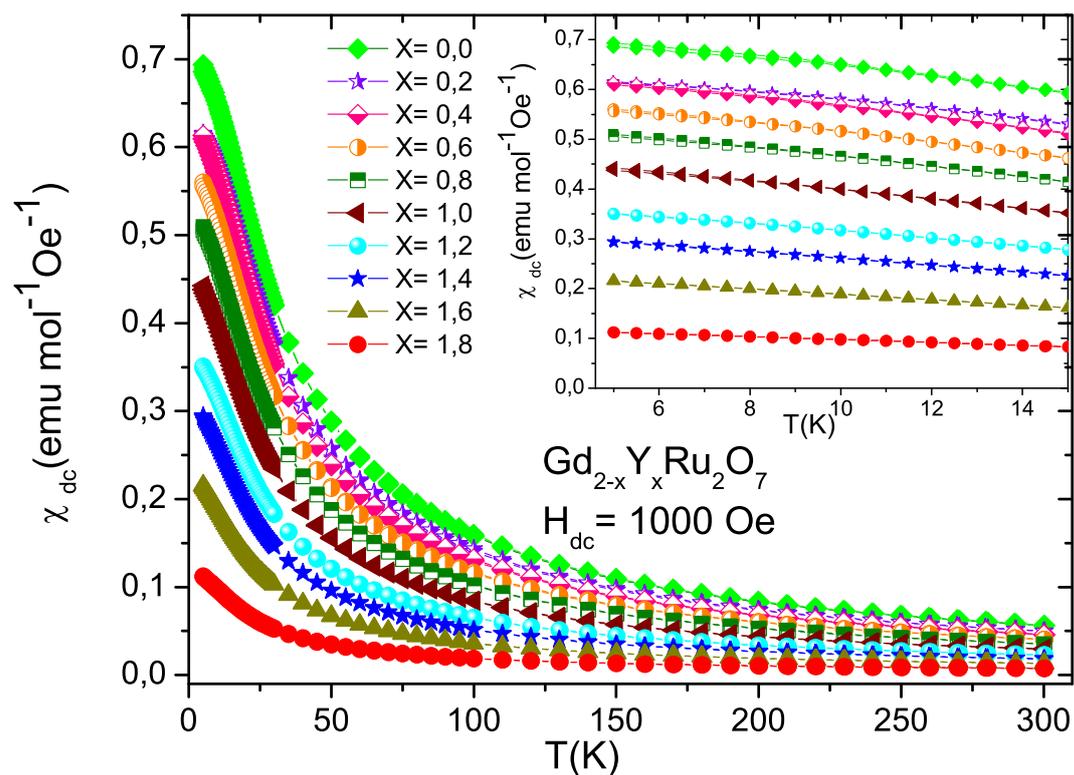


Figura 6.12 Curva da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, das amostras $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$, sendo $0 \leq x \leq 1,8$, com campo aplicado de 1000 Oe.

Caracterização estrutural e microestrutural:

Parte II

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural e morfológica obtidos para os compostos intermetálicos $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$). A caracterização estrutural foi realizada através da técnica de difração de raios X acompanhadas por refinamento pelo método de Rietveld. A caracterização morfológica foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

7.1 Série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$

Os compostos da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ foram sintetizados nas concentrações $x = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$ e $0,05$. A obtenção em forno de arco voltaico destes materiais foi realizada com êxito, exibindo como produto final da fusão dos metais puros, materiais com formas arredondadas. A elevada temperatura no ato da fusão permitiu a reação dos reagentes em fase líquida e a obtenção do composto desejado.

Para a caracterização da série, os policristais de todos os compostos foram triturados e moídos em um almofariz de ágata para estudos por difração de raios X (DRX). Inicialmente, buscou-se a identificação das fases através da comparação dos difratogramas obtidos com os difratogramas da base de dados para composto ZrB_2 .

A Figura 7.1 mostra os difratogramas de raios X para os compostos da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$. O estudo de DRX das amostras mostrou que todas as reflexões foram indexadas e pertencem a uma fase de estrutura representada pelo protótipo AlB_2 (grupo espacial $P6/mmm$).

Estas amostras não apresentaram picos de difração que possam ser atribuídos a outras fases

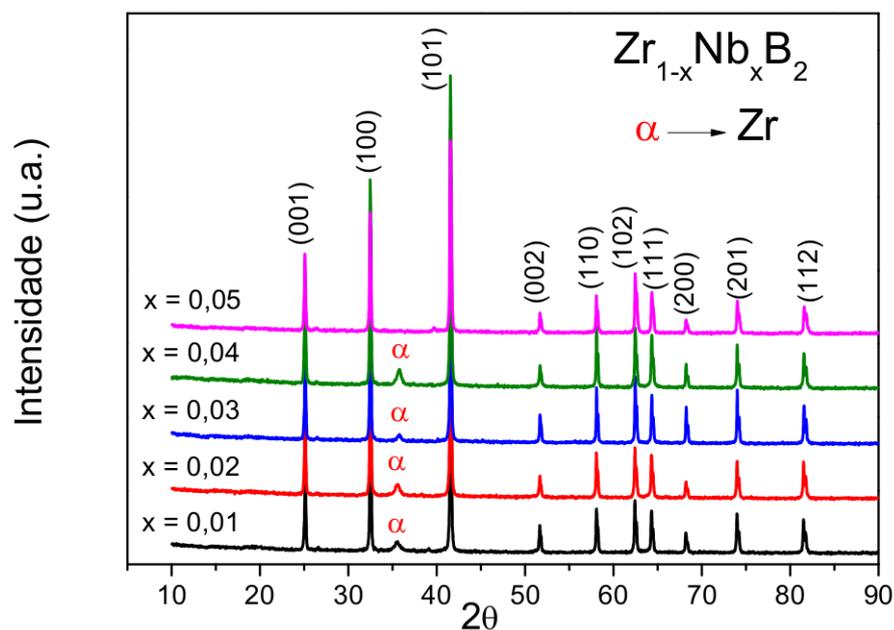


Figura 7.1 Difratogramas de raios X dos compostos $Zr_{1-x}Nb_xB_2$.

secundárias, apesar da adição de nióbio (Nb) a matriz ZrB_2 . Porém, em quatro das cinco amostras estudadas um pico foi indexado como zircônio (Zr) (Ver Figura 7.1). O excesso de zircônio nestas estruturas pode ter ocorrido devido a perda de massa do elemento boro durante a fusão a arco. Estes resultados mostraram que a estrutura das amostras não se alteraram, ou seja, mantiveram a estrutura típica ZrB_2 quando se adicionou o Nb .

Para facilitar a visualização dos picos correspondentes a fase $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, na matriz ZrB_2 e identificar possíveis fases secundárias de ZrB_{12} e Nb puro, a Figura 7.2 apresenta a comparação dos difratogramas de raios X dos compostos $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ com os difratogramas das fases ZrB_2 , ZrB_{12} e Nb .

Com a comparação entre os difratogramas ficou claro que as novas amostras intermetálicas pertencentes à série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ não possuem picos que possam ser indexados como nióbio puro ou ZrB_{12} . Portanto, todos os resultados estruturais, magnéticos, elétricos e térmicos apresentados neste trabalho são referentes as novas amostras intermetálicas $Zr_{1-x}Nb_xB_2$.

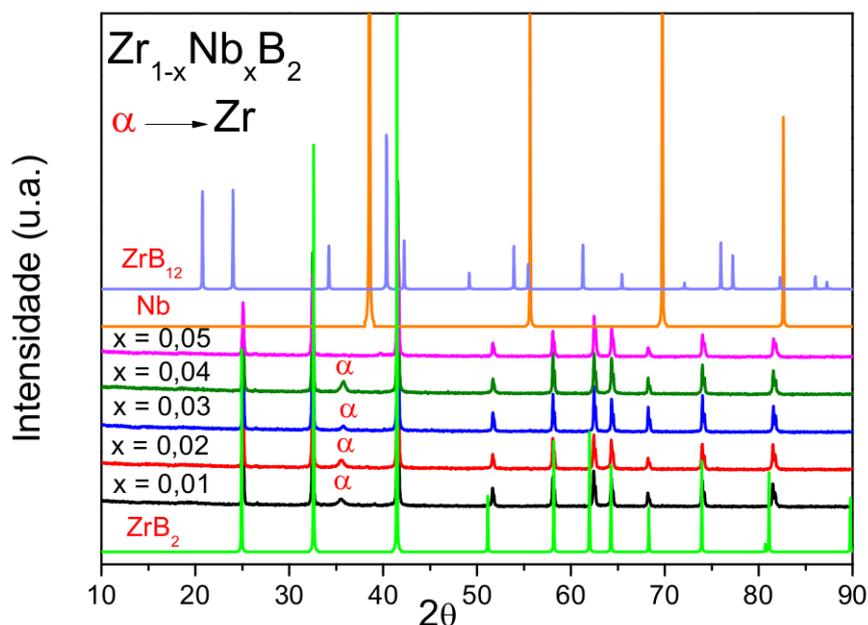


Figura 7.2 Comparação dos difratogramas de raios X dos compostos $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, ZrB_2 , ZrB_{12} e Nb .

Para uma identificação mais refinada da fase formada, seguido de um estudo mais detalhado da evolução dos parâmetros estruturais dos compostos à medida que a quantidade de Nb aumenta, realizou-se refinamento Rietveld em todos os compostos da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$. O programa utilizado para a análise destas amostras foi o GSAS.

Na Figura 7.3 são mostrados os difratogramas de raios X e o resultado da análise Rietveld para as amostras $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, com $x = 0,01$; $0,02$; $0,03$; $0,04$ e $0,05$. Os refinamentos mostraram-se de boa qualidade, visto que o valor do "goodness of fit" (χ^2), ficou apenas entre $\chi^2 = 1,443$ e $\chi^2 = 2,529$.

Nota-se que quanto maior a concentração de nióbio, menores são os parâmetros de rede da célula unitária (Figura 7.4). O resultado é coerente, uma vez que o raio atômico do Nb (146 pm) é menor que o do Zr (160 pm).

Outra forma de comprovar que o nióbio está substituindo o sítio do zircônio é observando a variação do volume da célula unitária em função da concentração de nióbio (Figura 7.5). O

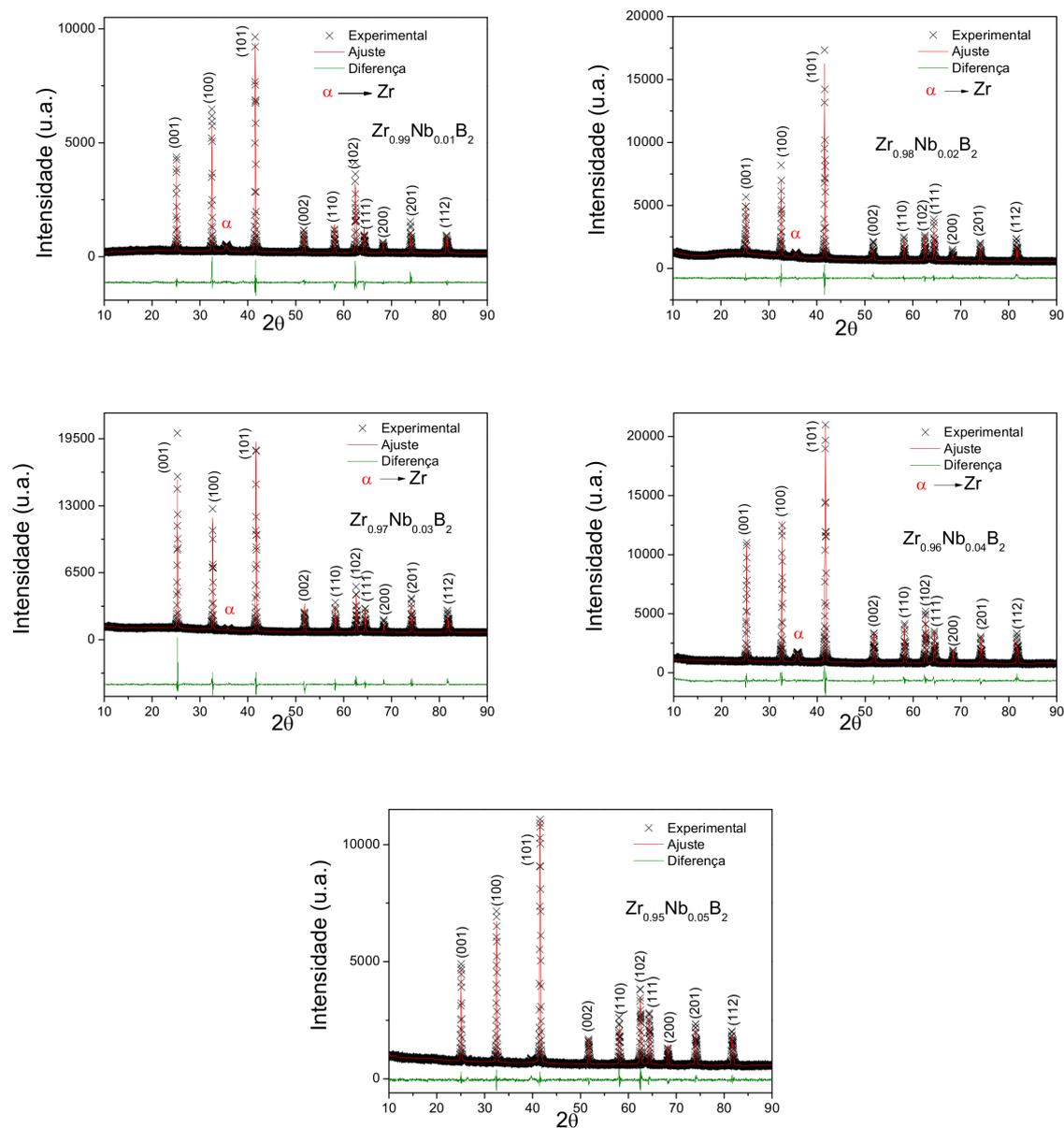


Figura 7.3 Análise Rietveld (linha vermelha) para as amostras $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, com $x = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$ e $0,05$. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.

gráfico mostra uma diminuição do volume célula unitária dos compostos da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ à medida que a concentração de Nb aumenta.

Podemos observar que há uma variação significativa do parâmetro de rede c (Figura 7.4)

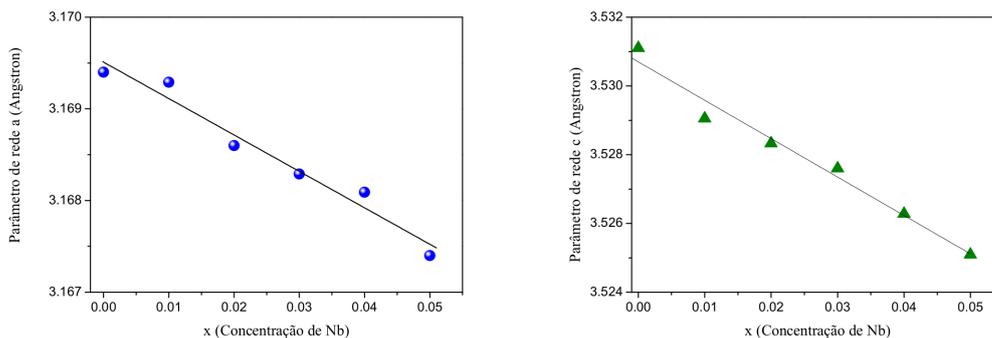


Figura 7.4 Parâmetros de rede a e c em função da concentração do Nb .

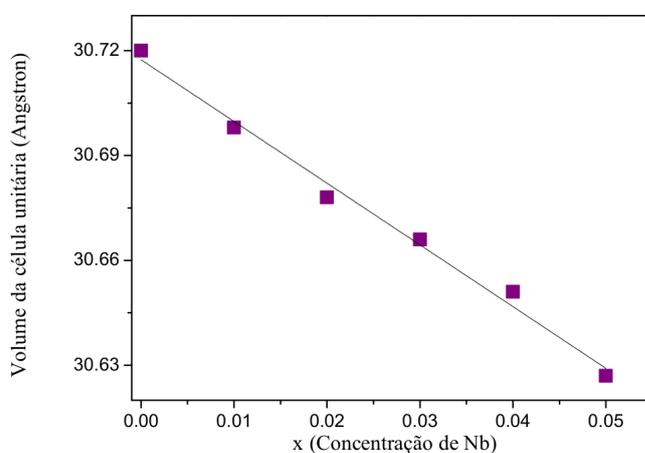


Figura 7.5 Volume da célula unitária da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ em função da concentração do Nb .

em comparação com do parâmetro de rede a (Figura 7.4). Estes resultados sugerem que a substituição, de Zr por Nb , provoca uma contração na célula na direção c . Esses resultados concordam com o trabalho de Renosto e colaboradores [105], que estudaram os efeitos da substituição de Zr (raio atômico 160 pm), por vanádio (raio atômico 134 pm), que também possui o raio iônico menor que o do zircônio.

No composto NbB_2 o parâmetro de rede a é da ordem 3,111 Å e o parâmetro de rede c é da ordem de 3,267 Å [95]. Como mencionado anteriormente, no composto ZrB_2 o parâmetro de rede a é da ordem 3,170 Å e o parâmetro de rede c é da ordem de 3,532 Å [107]. Observe que a diferença entre os dois compostos é cerca de 2% para o parâmetro de rede a e de 8% para

o parâmetro de rede c . Isto explica porque o parâmetro de rede c tem uma maior variação no tamanho do parâmetro de rede.

Para facilitar a leitura dos dados, os resultados do refinamento Rietveld de todas as amostras foram resumidos nas Tabelas 7.1 e 7.2.

| Composto | R_p | R_{wp} | χ^2 | R_F^2 |
|-------------------------|--------|----------|----------|---------|
| $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$ | 0,0716 | 0,0937 | 2,529 | 0,0911 |
| $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$ | 0,0527 | 0,0685 | 1,443 | 0,0754 |
| $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$ | 0,0407 | 0,0576 | 2,306 | 0,0675 |
| $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ | 0,0421 | 0,0562 | 2,314 | 0,0342 |
| $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$ | 0,0364 | 0,0488 | 1,883 | 0,0465 |

Tabela 7.1 Indicadores dos refinamentos de Rietveld para amostras de $Zr_{1-x}Nb_xB_2$.

| Composto | Simetria | Volume da célula unitária (\AA^3) | Parâmetro a (\AA) a=b | Parâmetro c (\AA) |
|-------------------------|-----------|--|-------------------------------------|------------------------------|
| $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$ | Hexagonal | 30,698 | a=b= 3,16929 | c= 3,52905 |
| $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$ | Hexagonal | 30,678 | a=b= 3,16860 | c= 3,52833 |
| $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$ | Hexagonal | 30,666 | a=b= 3,16829 | c= 3,52760 |
| $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ | Hexagonal | 30,651 | a=b= 3,16809 | c= 3,52628 |
| $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$ | Hexagonal | 30,627 | a=b= 3,16740 | c= 3,52509 |

Tabela 7.2 Parâmetros obtidos por análise de Rietveld para amostras de $Zr_{1-x}Nb_xB_2$.

7.2 Análise morfológica

A fim de verificar a evolução das amostras com diferentes composições, as microestruturas foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) Hitachi TM 3000, com um espectrômetro Oxford de energia dispersiva de (EDS) acoplado. As micrografias foram obtidas usando o sinal do detector de elétrons retroespalhados para análises de composição qualitativa.

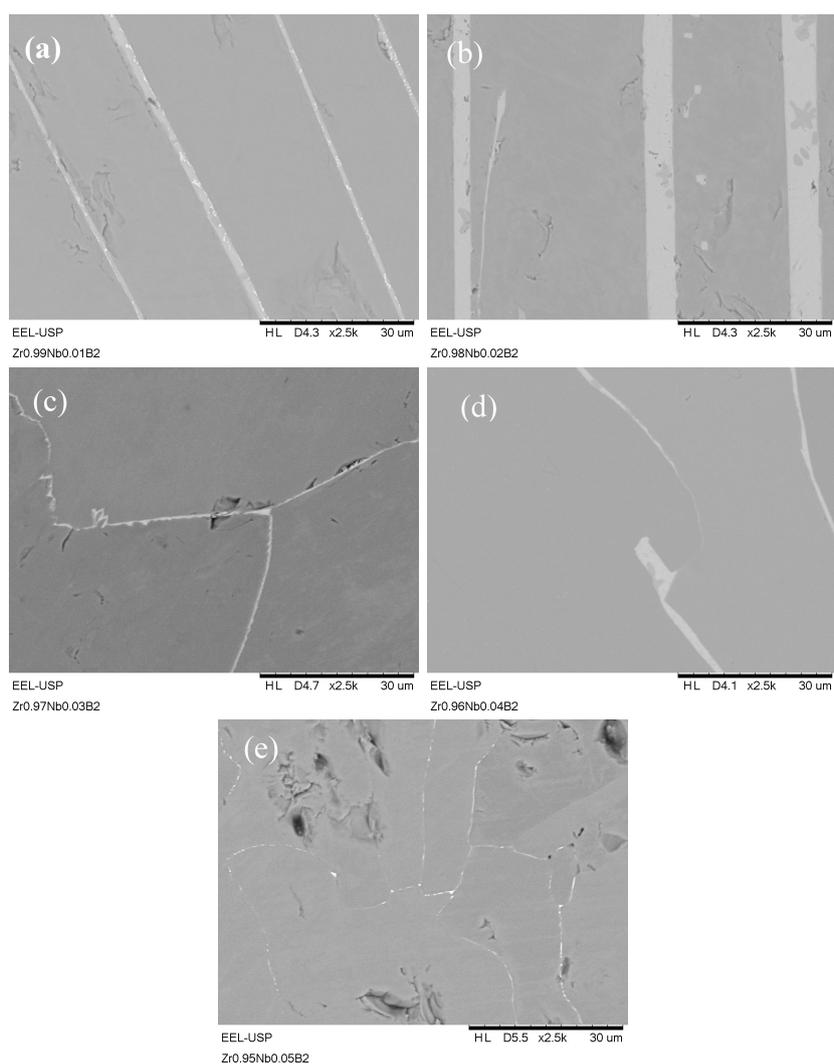


Figura 7.6 Micrografias obtida por MEV com elétrons retroespalhados das superfícies das amostras (a) $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$, (b) $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$, (c) $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$, (d) $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ e (e) $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$. Resolução de 2500x.

As Figuras 7.6 e 7.7 ilustram cinco micrografias em resolução de aumento de 2500x e 300x, respectivamente. Ambas são referentes às fases intermetálicas de (a) $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$, (b) $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$, (c) $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$, (d) $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ e (e) $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$.

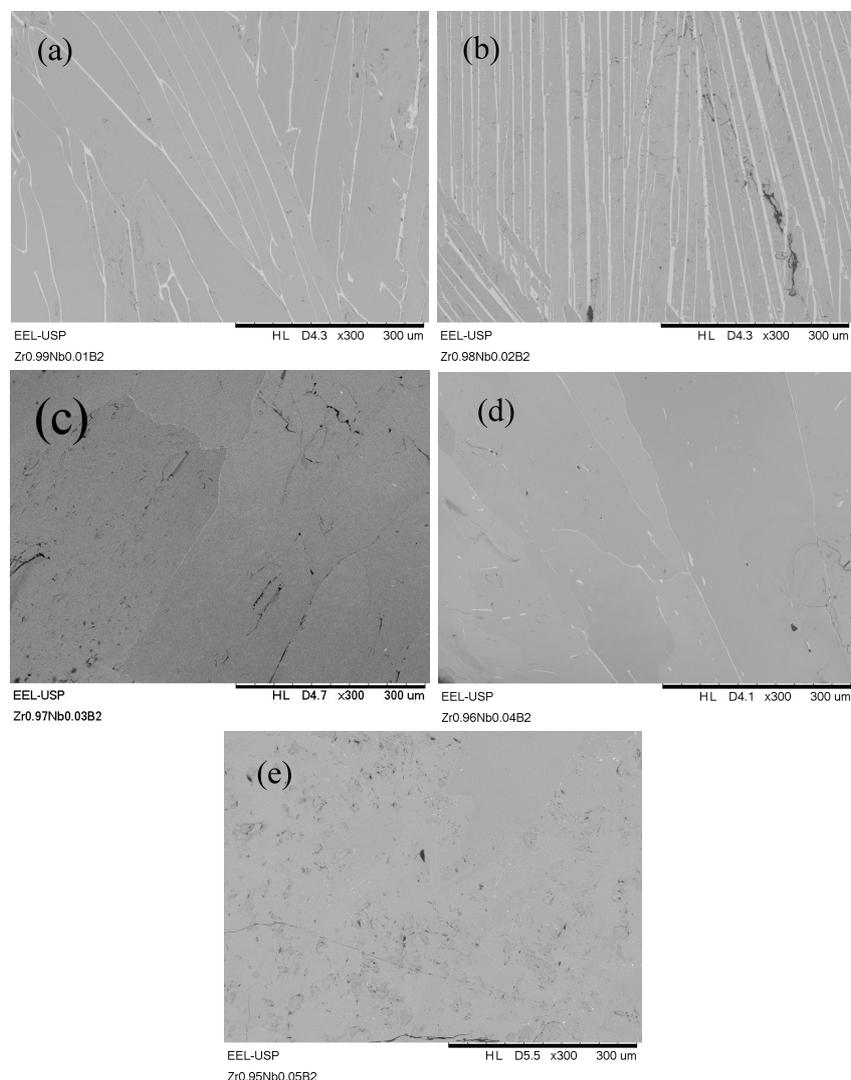


Figura 7.7 Micrografias obtida por MEV com elétrons retroespalhados das superfícies das amostras (a) $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$, (b) $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$, (c) $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$, (d) $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ e (e) $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$. Resolução de 300x.

Numa avaliação geral das micrografias obtidas, pode-se verificar para todos os compostos intermetálicos que os grãos são referentes a uma amostra monofásica, que se distribui homogeneamente por toda a superfície dos compostos intermetálicos e sem presença de aglomerados

dos metais componentes. Podemos observar os contornos de grão e a excelente conectividade entre eles. Estas informações confirmam os resultados obtidos por DRX.

Na Figura 7.6 (a) e (b), que correspondem as amostras $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$ e $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$, respectivamente, observamos a formação de grãos grandes, finos e alongados, sugerindo que o crescimento tenha se dado na direção da extração de calor. Uma vez que, a fusão ocorre no forno de arco voltaico e o cadinho é refrigerado com água gelada, para evitar a fusão do cadinho.

Já para as amostras $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$, $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ e $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$, os grãos não se orientaram na direção da extração de calor, formando grãos menores e relativamente mais arredondados, como é mais facilmente observado na Figura 7.6 (e) que corresponde a amostra $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$.

Nas Figuras 7.6 e 7.7 também podemos observar, a partir da diferença de tonalidade de cinza, duas áreas distintas, uma escura, que corresponde ao grão da matriz e outra mais clara, que corresponde aos contornos de grão da amostra. Esta é uma característica que se repete em todas as dopagens. Porém, de forma mais pronunciada nas amostras $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$ e $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$.

Devido a essa diferença de tonalidade, as duas micrografias da Figura 7.6 (a) e (b) foram escolhidas para serem submetidas a microanálise por espectrometria de energia dispersiva (EDS). Cada micrografia foi dividida em pontos em regiões distintas a partir do contraste apresentado, conforme Figura 7.8 e 7.9.

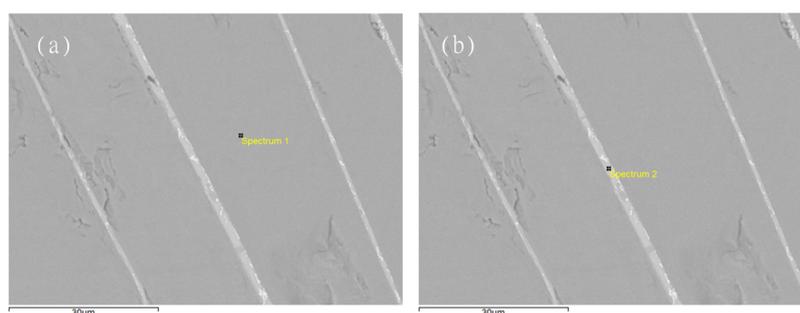


Figura 7.8 Micrografia obtida por MEV com elétrons retroespalhados da superfície da amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$, para obtenção dos espectros a partir da técnica de EDS sendo (a) Grão e (b) Contorno do grão.

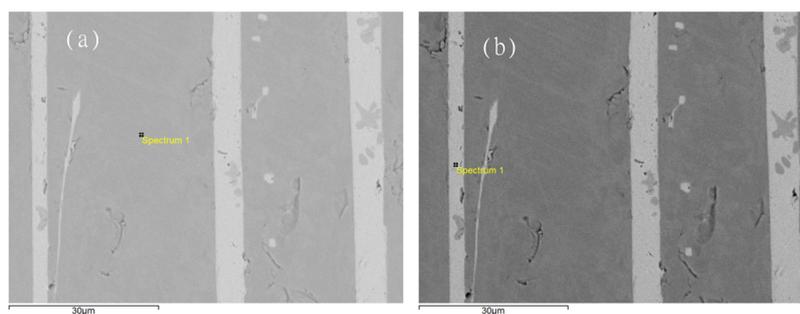


Figura 7.9 Micrografia obtida por MEV com elétrons retroespalhados da superfície da amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$, para obtenção dos espectros a partir da técnica de EDS sendo (a) Grão e (b) Contorno do grão.

A análise do EDS no grão e no contorno do grão mostrou que ambos são compostos pelo três elementos inicialmente pretendidos para cada intermetálico (isto é, *Zr*, *Nb* e *B*), o que exclui a possibilidade de haver impurezas no corpo dos materiais submetidos à técnica. Porém, a diferença de contraste no contorno de grão se dá pela maior concentração de nióbio que no próprio grão, como podemos observar os resultados da microanálise qualitativa e semiquantitativa apresentados na Tabela 7.3. Observa-se que não aparece a quantidade de boro devido ao fato deste elemento ser muito leve e o seu teor não poder ser detectado por essa técnica.

| Amostra | Região de análise | % em Peso de Zr | % em Peso de Nb | % em Peso de B |
|-------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$ | Grão | 98 ± 1 | 2 ± 1 | 0 |
| $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$ | Contorno de grão | 92 ± 2 | 8 ± 2 | 0 |
| $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$ | Grão | 97 ± 2 | 3 ± 2 | 0 |
| $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$ | Contorno de grão | 92 ± 1 | 8 ± 1 | 0 |

Tabela 7.3 Resultados obtidos na análise qualitativa e semiquantitativa por EDS, em porcentagem em peso, nas duas regiões da Figura 7.8 da amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$ e $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$.

Também foi possível observar através dos dados reunidos na Tabela 7.3 que os percentuais se mantiveram bem próximos da proporção desejada, dentro do limite aceitável de erro percentual, para os elementos *Zr* e *Nb* (isto é, proporção de 0,99:0,01 no grão da amostra

$Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$ e de 0,98:0,02 no grão da amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$. Tais resultados atestam para um processo de obtenção bem sucedido das fases intermetálicas.

Provavelmente, a velocidade de resfriamento, ao longo do processo de fusão no forno de arco voltaico, facilita a precipitação de Nb nos contornos de grão. Por ser um processo, relativamente, lento; uma parte dos elementos de nióbio tem energia suficiente para migrarem para os contornos de grão.

Estudo das propriedades magnéticas, elétricas e térmicas: Parte II

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas magnéticas, elétricas e térmicas realizadas nas amostras pertencentes à série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$. Os resultados das medidas da dependência da magnetização, da resistividade e do calor específico com a temperatura para as amostras mostraram que dependendo da concentração de Nb , a temperatura de transição supercondutora por ser de até $\sim 8 K$. Confinando assim, que a substituição do zircônio por nióbio é capaz de introduzir supercondutividade em uma matriz não supercondutora de ZrB_2 .

8.1 Propriedades Magnéticas

A Figura 8.1 mostra os resultados magnéticos das medidas de magnetização para todas as amostras pertencentes à série de $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, com $x = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$ e $0,05$. Os resultados apresentados são das medidas da magnetização em função da temperatura, no regime de FC e ZFC , com campo aplicado de $10 Oe$. Destaque de cada gráfico é apresentada a dependência do momento magnético com o campo aplicado para uma temperatura de $1,7 K$. Estas medidas foram realizadas usando um magnetômetro MagLab VSM (Oxford Instruments) do INPAC - Institute for Nanoscale Physics and Chemistry, KU Leuven, Celestijnenlaan 200D, B-3001 Leuven, Belgium.

O fator de desmagnetização está relacionado com a medida de distorção das linhas de fluxo do campo magnético devido à geometria de superfície de supercondutor. As medidas apresentadas na Figura 8.1 não estão levando em consideração o fator de desmagnetização destes compostos.

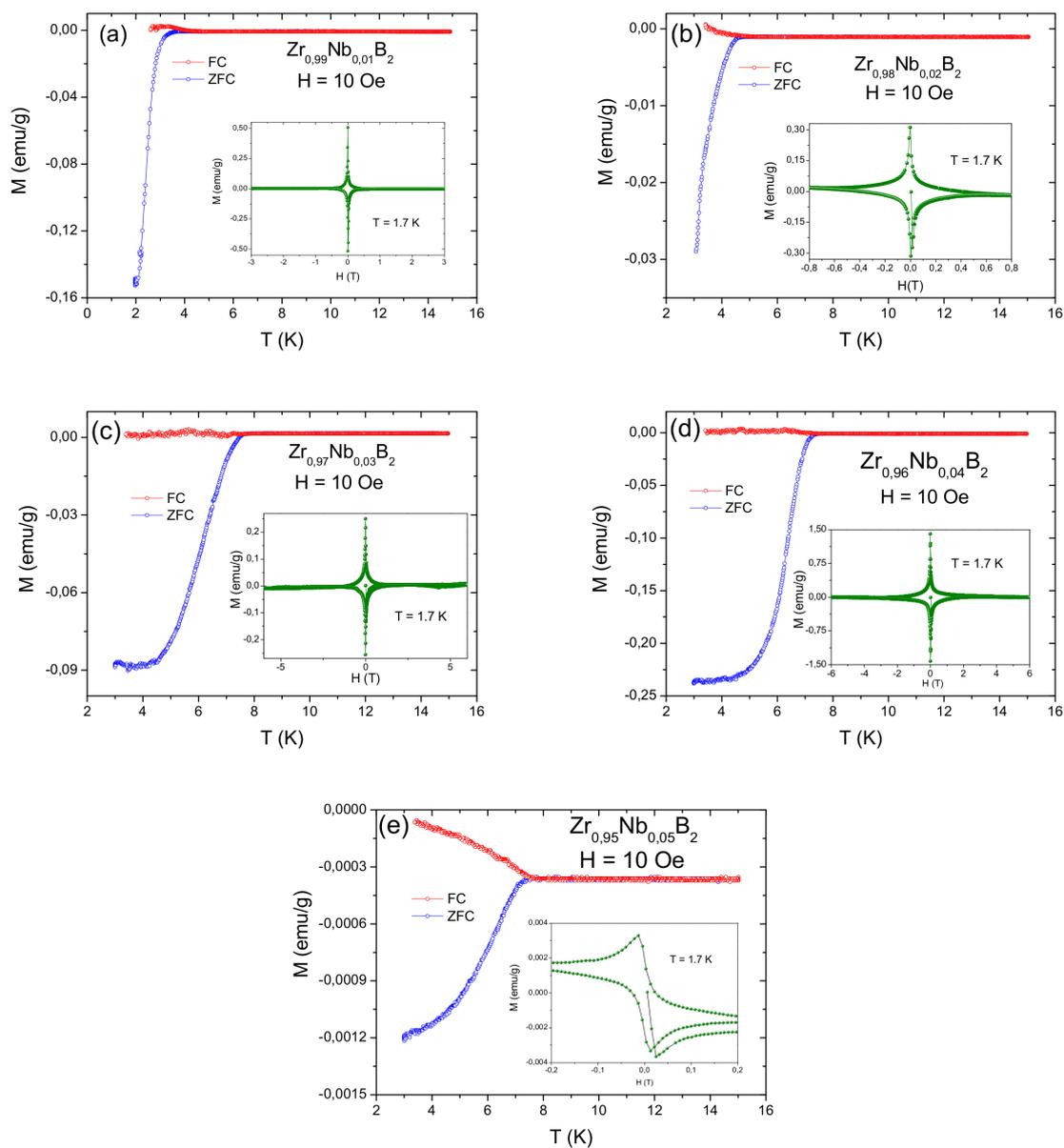


Figura 8.1 Magnetização em função de temperatura para as amostras $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, com (a) $x = 0,01$, (b) $x = 0,02$, (c) $x = 0,03$, (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,05$; nos regimes *FC* e *ZFC*. No destaque de cada gráfico é mostrado a dependência do momento magnético com o campo aplicado, na temperatura de $1,7$ K.

Observamos que as medidas de magnetização em função da temperatura apresentaram uma transição supercondutora em todas as amostras da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, mesmo em muito baixas substituições de Zr por Nb , sendo o ponto de irreversibilidade das curvas de *FC* e *ZFC* na

temperatura de 4,03 K (Figura 8.1(a)), para a amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$. As curvas de magnetização em função do campo aplicado, em 1,7 K, confirmam o comportamento característico de um supercondutor tipo II, com possibilidade de campos críticos superiores (H_{c2}) bastante altos, como confirmados por medidas de resistividade em função da temperatura.

Estes resultados são especialmente interessantes porque sugerem que o Nb pode afetar radicalmente a estrutura eletrônica da matriz não supercondutora ZrB_2 , induzindo supercondutividade nestes novos materiais. Esse mesmo comportamento foi observado nas amostras estudadas por Renosto e colaboradores [105], onde a substituição de Zr por V também introduziu supercondutividade na matriz ZrB_2 .

A Figura 8.2 mostra as temperaturas críticas de todas as amostras da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, as temperaturas foram obtidas do ponto onde acontece a irreversibilidade das curvas FC e ZFC das medidas de $M(T)$. Observe que a medida que a concentração de Nb aumenta, a temperatura crítica supercondutora (T_c) atinge o valor máximo próximo de 7,99 K para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ (Figura 8.1(d)) e, em seguida, diminui para 7,18 K com a amostra $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$ (Figura 8.1(e)).

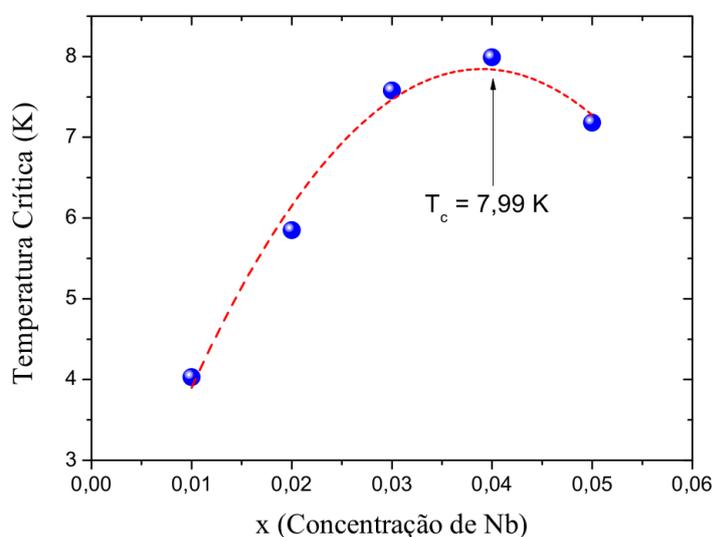


Figura 8.2 Comportamento da temperatura crítica supercondutora em amostras de $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ em função da concentração de Nb .

Sabe-se que quando um supercondutor é esfriado num campo magnético até uma temperatura abaixo de sua temperatura de transição, as linhas de indução são expulsas do interior do material, assim, pode ser verificada a blindagem real e o verdadeiro volume supercondutor.

Os resultados de $M(T)$ das amostras $Zr_{0,93}Nb_{0,07}B_2$, $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ e $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$ mostram que a temperatura transição supercondutora (T_c) não se altera significativamente com o aumento do teor de Nb . Porém, o valor do momento magnético a 3 K da amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ (da ordem de 10^{-1} emul/g, sinal diamagnético alto) sugere que a supercondutividade é volumétrica neste material. Assim, os resultados apontam para o nível ideal da dopagem com Nb obtido para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ e níveis maiores de dopagem destroem a supercondutividade do material.

Para eliminar qualquer especulação sobre a possibilidade do sinal diamagnético das amostras $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ ser devido ao nióbio, realizamos medidas magnéticas com o nióbio puro e os resultados são apresentados na Figura 8.3.

A Figura 8.3(a) apresenta a medida de magnetização versus temperatura para o nióbio. Como era de se esperar, a transição supercondutora acontece nas proximidades de 9,2 K, com sinal do momento magnético alto, indicando um supercondutor volumétrico. Temperatura esta que difere bastante das temperaturas encontradas nos compostos da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, onde a temperatura de transição supercondutora maior encontrada foi de 7,99 K, com $x=0,04$.

Como já foi dito, os compostos da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, possuem campos críticos superiores bastante elevados (Figura 8.1) e como podemos observar na medida de magnetização em função do campo aplicado para o nióbio puro (Figura 8.3(b)) o segundo campo crítico do nióbio (H_{c2}), em uma temperatura de 5 K, é aproximadamente 0,5 T. Estes resultados são consistentes com os resultados da DRX e da análise microestrutural, um vez que nenhuma fase adicional de nióbio ou qualquer outra fase foi verificada.

Uma vez que a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ apresenta a maior temperatura supercondutora, vamos discutir mais detalhadamente esta composição.

Na Figura 8.4(a) apresentam-se os resultados dos ciclos de histerese sob diversas temperaturas para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ e a Figura 8.4(b) observamos em detalhe o centro dos ciclos de histerese. Estas medidas foram efetuadas no magnetômetro SQUID.

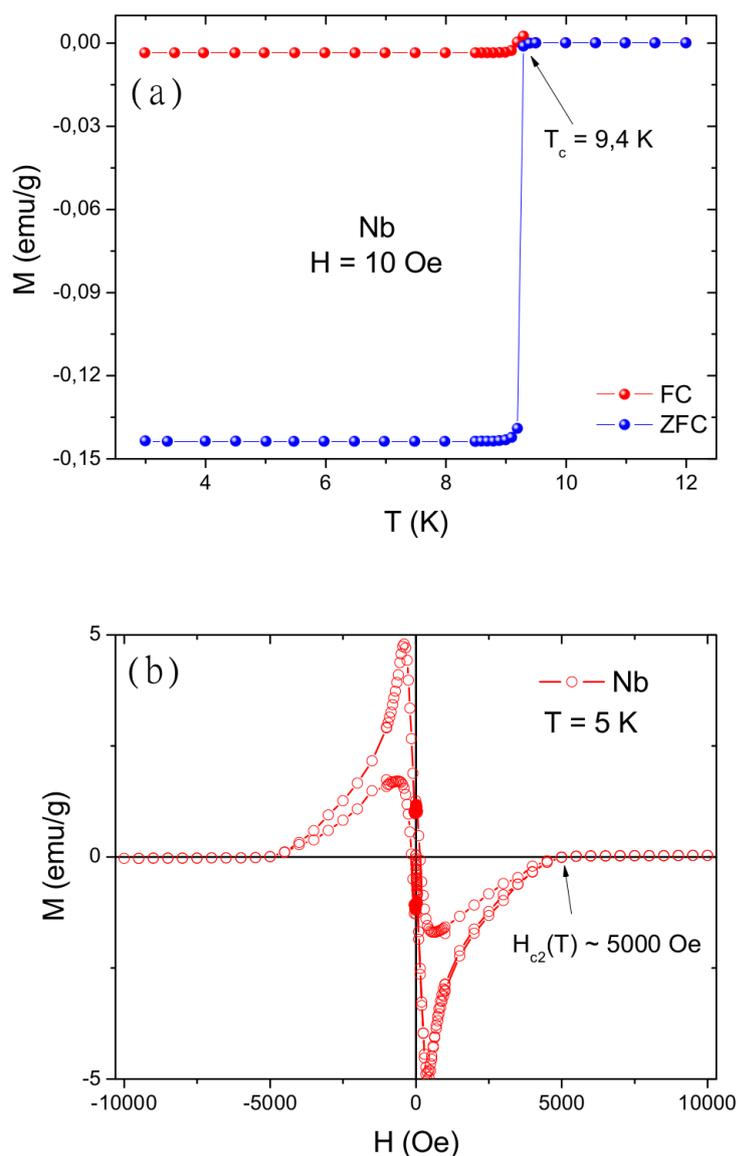


Figura 8.3 Medidas magnéticas para a amostra de nióbio. (a) Magnetização em função de temperatura, nos regimes FC e ZFC num campo de 10 Oe. (b) Magnetização em função do campo magnético aplicado, na temperatura de 5 K.

Na Figura 8.4 é evidente o comportamento de um supercondutor tipo II, pois conseguimos observar a separação dos dois regimes, o estado Meissner e o estado misto. Abaixo do campo crítico inferior H_{c1} , devido ao comportamento diamagnético perfeito, o fluxo magnético não

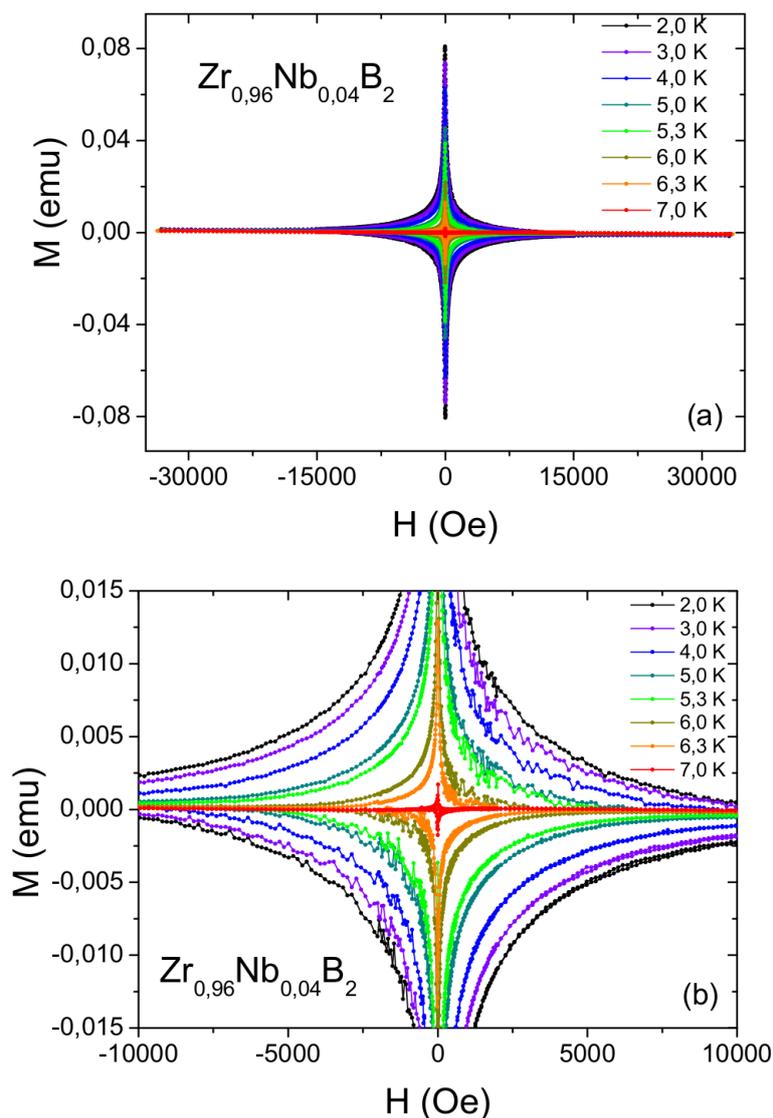


Figura 8.4 (a) e (b) Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, em várias temperaturas, para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$.

penetra no supercondutor, o que produz uma magnetização negativa linearmente dependente do campo aplicado. Para este valor do campo (H_{c1}) o fluxo magnético entra no interior de um supercondutor do tipo-II sob a forma de vórtices dando-se a transição para o estado misto [129], a densidade de vórtices aumenta até o ponto em que os núcleos dos vórtices se sobrepõem: este é o campo crítico superior H_{c2} . O campo crítico superior representa o valor de campo no qual o estado supercondutor é suprimido. Na Figura 8.4(a) observamos que o campo crítico superior

é bastante elevado, se comparado com o campo crítico superior do nióbio puro (Figura 8.3), onde a magnetização nula não pode ser observada no intervalo de campo utilizado.

A Figura 8.5 apresenta em detalhe as curvas virgens das medidas de magnetização em função do campo aplicado para temperaturas no intervalo de 2 a 7 K, da amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$. O objetivo é encontrar, a partir da parte linear da curva virgem da magnetização, o campo crítico inferior H_{c1} .

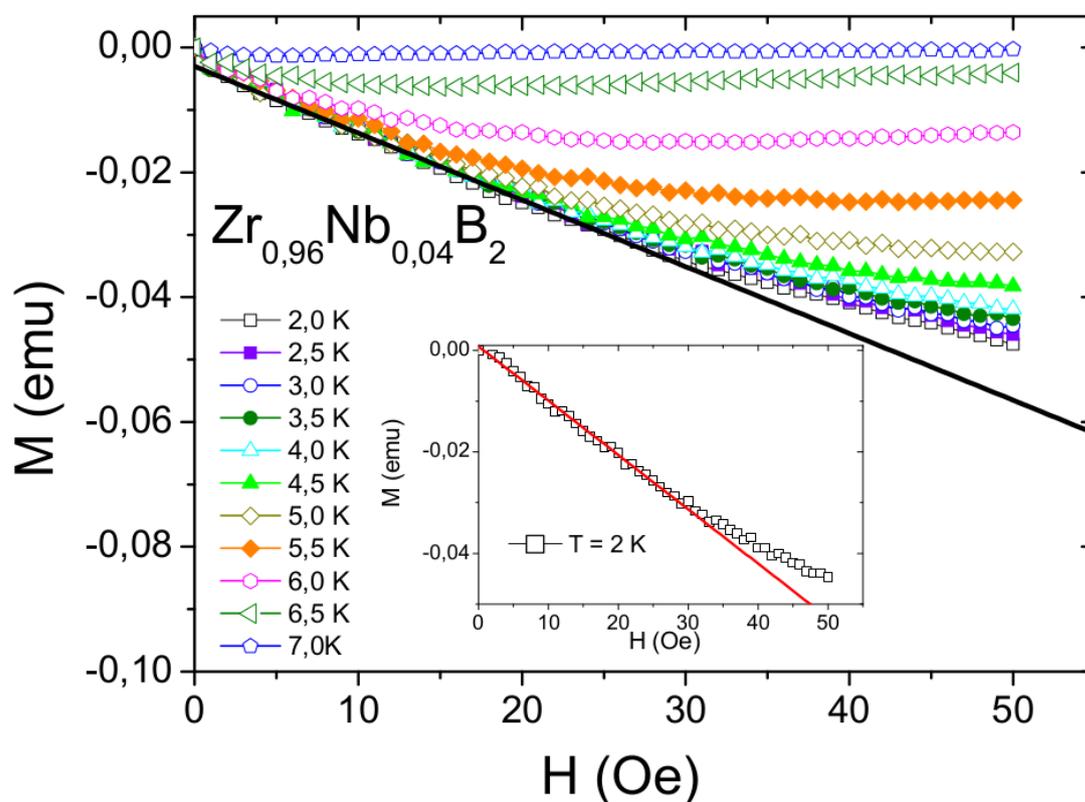


Figura 8.5 Medidas de magnetização em função do campo aplicado sob várias temperaturas, para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$. A linha contínua corresponde ao estado Meissner.

O método mais popular para estimar H_{c1} consiste em detectar a passagem de um regime linear Meissner na curva $M(H)$ para uma resposta não-linear, uma vez que os vórtices penetram na amostra. Esta transição não é abrupta, portanto, tem uma barra de erro substancial. Este tipo de medição é obtido controlando a curva virgem $M(H)$ a baixos campos em várias temperaturas, como mostrado em detalhe na Figura 8.5 o ajuste de $M(H)$ na temperatura de 2

K. Adotamos um procedimento rigoroso para determinar a transição de linear para não-linear, usando o critério de $\Delta M = 10^{-3} \text{ emu}$ para a diferença entre a linha de sinal Meissner e a magnetização [130].

A Figura 8.6 mostra o comportamento de H_{c1} em função da temperatura reduzida ($\tau=T/T_c$) para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$. Podemos observar que a dependência de H_{c1} com a temperatura reduzida (τ) revela uma curvatura negativa. Esse tipo de comportamento pode ser observado em compostos supercondutores considerados como multibandas [105, 130, 131].

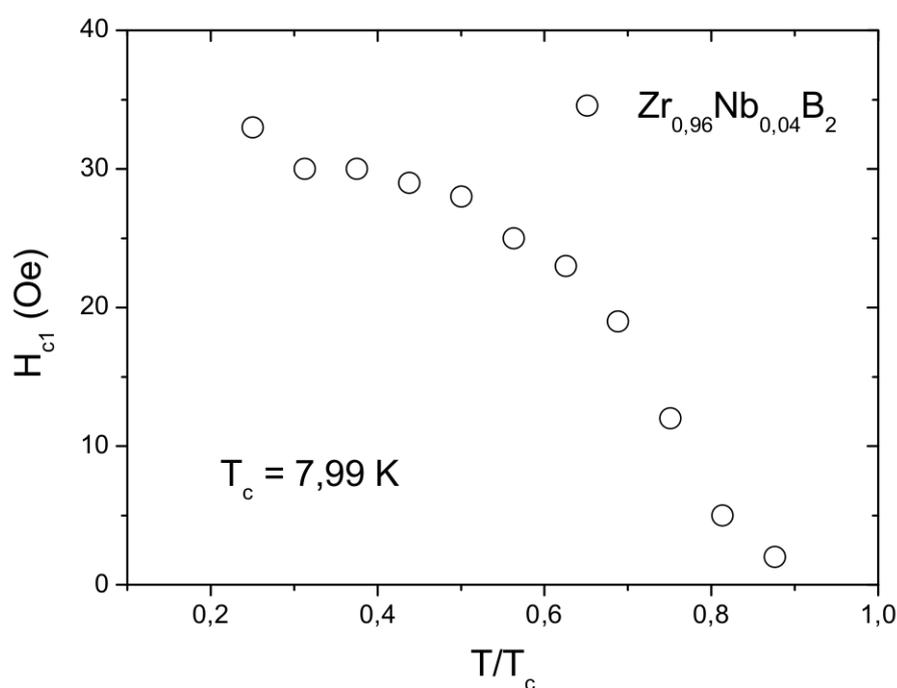


Figura 8.6 Diagrama de H_{c1} versus a temperatura reduzida da amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$, determinado a partir de um desvio de linearidade da curva virgem de magnetização $M(H)$.

A Figura 8.7 mostra o comportamento de H_{c1} em função da temperatura reduzida ($\tau=T/T_c$) para a amostra $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ [105].

Observamos nas Figuras 8.6 e 8.7 um comportamento semelhante, indicando que a liga supercondutora, $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$, também apresenta um comportamento não-convencional, onde uma mudança na curvatura na curva de $H_{c1}(\tau)$ pode ser observada em $\tau \sim 0,3$.

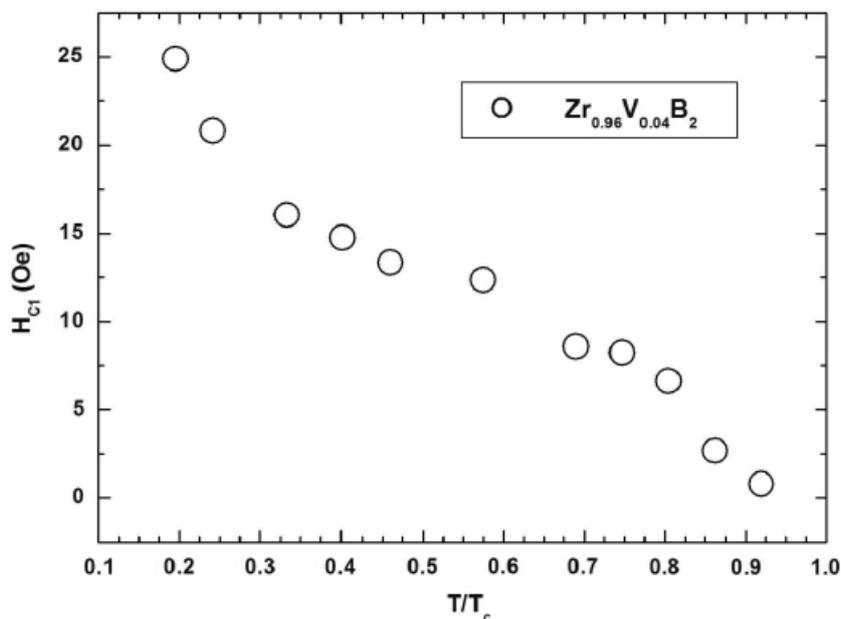


FIG. 11. Reduced temperature dependence of the H_{c1} for the $Zr_{0.96}V_{0.04}B_2$ sample.

Figura 8.7 Diagrama de H_{c1} versus a temperatura reduzida da amostra $Zr_{0.96}V_{0.04}B_2$ [105].

Na Figura 8.8 é mostrada a dependência do campo crítico inferior com a temperatura para o supercondutor de duas bandas MgB_2

Observe que o desvio também é encontrado no supercondutor MgB_2 , decorrente de interações das bands σ e π dos átomos de boro [131, 132, 133].

A teoria de duas bandas Ginzburg-Landau (TGGL), *two-gap Ginzburg-Landau*, geralmente é utilizada para descrever o comportamento de H_{c1} no MgB_2 . Askerzade e colaboradores [131] propuseram uma abordagem da teoria TGGL e mostraram que a curvatura negativa do campo crítico inferior, pode ser explicada de forma razoável, pela solução analítica à duas bandas na teoria de Ginzburg-Landau.

Com base na similaridade entre os resultados, somos levados a sugerir que o composto $Zr_{0.96}Nb_{0.04}B_2$ provavelmente é outro exemplo de um supercondutor multibanda com estrutura no mesmo protótipo, como indicado pelo comportamento não usual de $H_{c1}(\tau)$.

É geralmente encontrado na literatura que o H_{c1} é muito pequeno para $T \sim T_c$, e sua mensu-

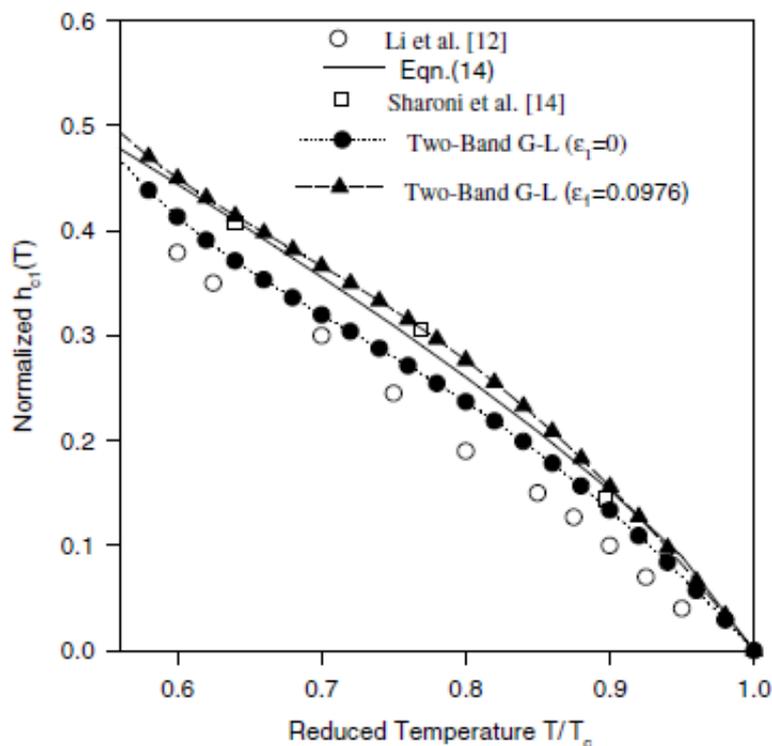


Figure 1. Temperature dependence of the upper critical field $H_{c1}(T)$. Open circles show the experimental data of Li *et al* [12], while open squares show the experimental data of Sharoni *et al* [14]. The solid line shows the calculations from equation (14). Filled circles with dotted line represent the two band G–L theory ($\epsilon_1 = 0$). Triangles with dashed lines are the two-band theoretical calculations of the G–L theory ($\epsilon_1 = 0.0976$) involving interaction between bands.

Figura 8.8 Diagrama de H_{c1} versus a temperatura reduzida da amostra MgB_2 [131].

ração é quase impossível a temperaturas nas proximidades de T_c [134]. Provavelmente é devido a essa dificuldade de obter H_{c1} nas proximidades de T_c é que percebemos um pequeno desvio da curva $H_{c1}(\tau)$ em $\tau \sim 0,8$ (Figura 8.6).

Pode-se obter H_{c1} do comprimento de penetração λ [122], e vice e versa. O campo estender-se no núcleo normal do fluxóide será H_{c1} quando o campo aplicado for H_{c1} . O campo estender-se-á para fora do núcleo normal até uma distância λ no interior do ambiente supercondutor. Portanto, o fluxo associado com um único núcleo é $\pi\lambda^2 H_{c1}$, e isto deve ser igual a um quantum de fluxo (ϕ_0) de $2,07 \times 10^{-11} \text{ Oe} \cdot \text{m}^2$, ou seja,

$$H_{c1}(T) = \frac{\phi_0}{\pi\lambda^2} \quad (8.1)$$

Pela Equação 8.1 foi possível estimar o comprimento de penetração de London para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$, cujo valor de $\lambda(0)$ é aproximadamente 434 nm, para $H_{c1}(0) \sim 35$ Oe. Este resultado está coerente com valores reportados na literatura em outros supercondutores da mesma família como o $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ ($\lambda(0) \sim 513$ nm) [105] e MgB_2 ($\lambda(0) \sim 85$ -203 nm) [135].

8.2 Propriedades Elétricas

A fim de investigar a evolução das propriedades de transporte nas amostras da série de $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ realizamos medidas da resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes campos magnéticos.

Na Figura 8.9 é mostrado o comportamento da resistividade em função da temperatura, medida em campo zero, para a amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$. Observamos uma clara transição supercondutora na temperatura crítica de 4,38 K, com $\rho \rightarrow 0$ em T_c , onde adotamos T_c como a temperatura de início da transição supercondutora..

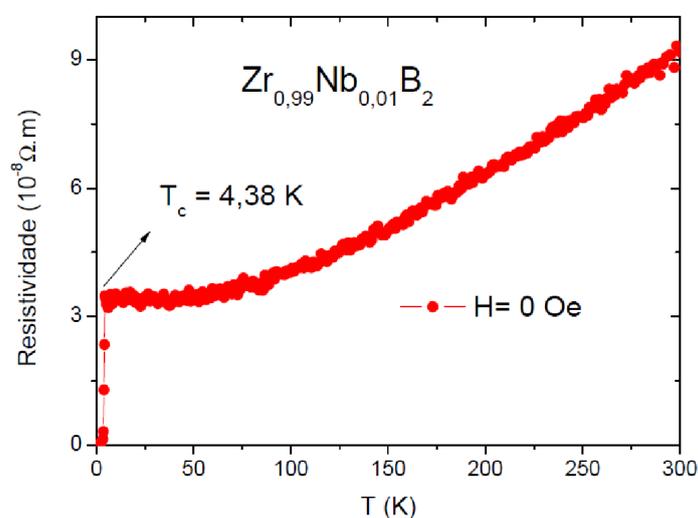


Figura 8.9 Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$. Campo magnético aplicado nulo.

A Figura 8.10 mostra a dependência da temperatura de transição supercondutora com vários campos magnéticos aplicados para a amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$. Observe que, à medida que o campo magnético aplicado aumenta, a temperatura de transição (T_c) do estado normal para o estado supercondutor diminui. O intervalo de campo magnético aplicado foi de $0 \leq \mu_0 H \leq 30000$ Oe. Observamos que mesmo em campos muito altos, como 30000 Oe, o material permanece supercondutor com uma temperatura crítica de 2,69 K.

Através da medida de resistividade em função da temperatura foi possível fazer uma estima-

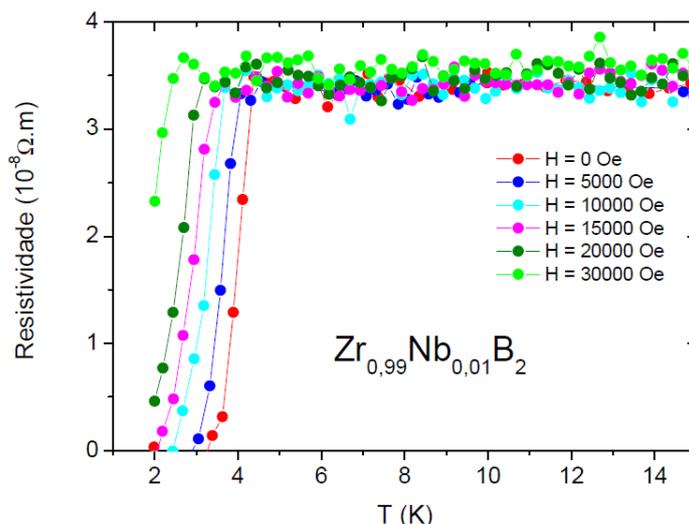


Figura 8.10 Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$. Para diversos valores de campo magnético aplicado.

tiva do comprimento de coerência ξ , que é um parâmetro microscópico da fase supercondutora que mede a interação dos pares de elétrons (pares de Cooper) da fase supercondutora.

Para estimar o valor do comprimento de coerência é necessária a construção do diagrama de fases de H versus temperatura reduzida (T/T_c). O valor do campo crítico superior pode ser estimado a partir da derivada de $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$ nas proximidades da T_c através da relação definida por Werthamer, Helfand e Hohenberg (WHH) [136], conforme mostra a equação

$$\mu_0 H_{c2}(0) = -0.693 T_c \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c} \quad (8.2)$$

Todos os dados obtidos na medida de resistividade em função da temperatura e na extração da fórmula proposta por WHH foram ajustados segundo a Equação 8.3. O resultado é mostrado na Figura 8.11, onde é clara a dependência parabólica do campo magnético aplicado com temperatura reduzida.

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (8.3)$$

Pela Equação 8.2, o campo crítico superior da amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$, em zero Kelvin, é estimado em $\mu_0 H_{c2}(0) \sim 5,37 T$. O comprimento de coerência ξ desse supercondutor, e foi

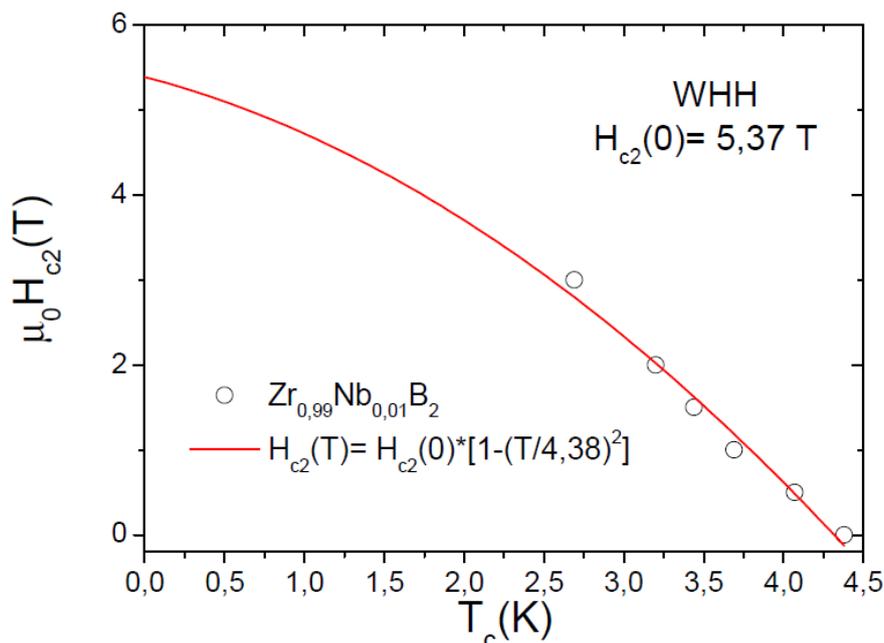


Figura 8.11 Diagrama de H_{c2} versus temperatura crítica, extraído a partir das medidas de resistividade da amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$.

obtido utilizando a expressão de Ginzburg-Landau (GL) [129]:

$$\mu_0 H_{c2}(0) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_0^2} \quad (8.4)$$

Onde Φ_0 é um quantum de fluxo magnético ($2,068 \times 10^{-11} T m^2$), cujo resultado obtido é $\xi_0 \sim 7,83 nm$ a $0 K$.

Continuando os estudos da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$, nas Figuras 8.12 e 8.13 são mostrados os resultados do comportamento da resistividade em função da temperatura medida em campo zero (Figura 8.12) e em vários campos aplicados (Figura 8.13), para a amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$. Também podemos observar uma clara transição supercondutora na temperatura crítica de $6,62 K$ (Figura 8.12), com $\rho \rightarrow 0$ em T_c .

Na Figura 8.13 continua a tendência observada nas medidas $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$, onde a temperatura de transição (T_c) do estado normal para o estado supercondutor diminui, à medida que o campo magnético aplicado aumenta. O intervalo de campo magnético aplicado foi de $0 \leq \mu_0 H$

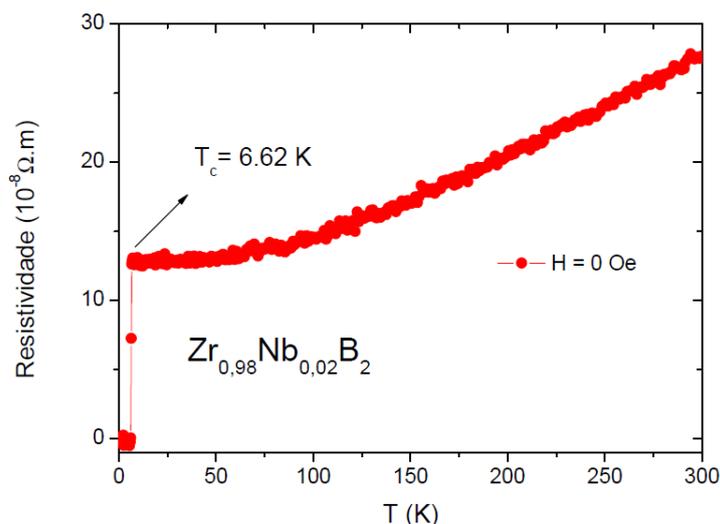


Figura 8.12 Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$. Campo magnético aplicado nulo.

≤ 50000 Oe. Observamos que mesmo em campos muito altos, como 50000 Oe, o material permanece supercondutor com uma temperatura crítica de 4,45 K.

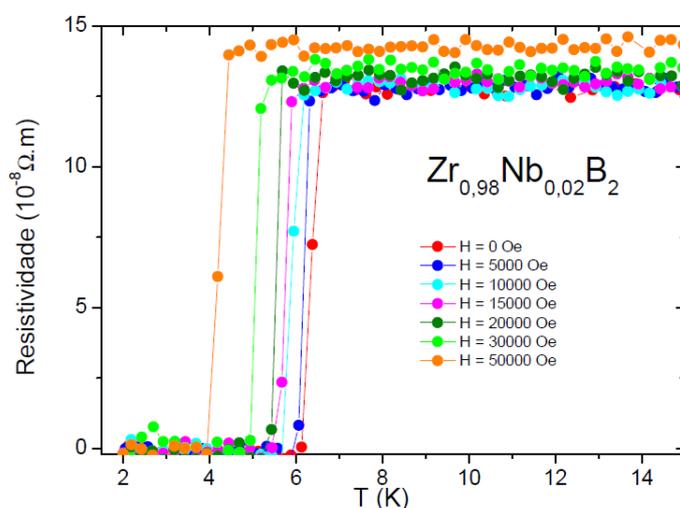


Figura 8.13 Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$. Para diversos valores de campo magnético aplicado.

Calculando o valor do campo magnético crítico superior ($\mu_0 H_{c2}(0)$), a partir da Equação 8.2, o campo crítico superior da amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$, a temperatura nula, obtemos $\mu_0 H_{c2}(0)$

$\sim 11,0 T$, um campo crítico superior surpreendentemente alto para esta classe de material [137]. A Figura 8.14 mostra o comportamento esperado no modelo WHH, que se ajusta bem aos dados e conduz ao valor de $\mu_0 H_{c2}(0)$.

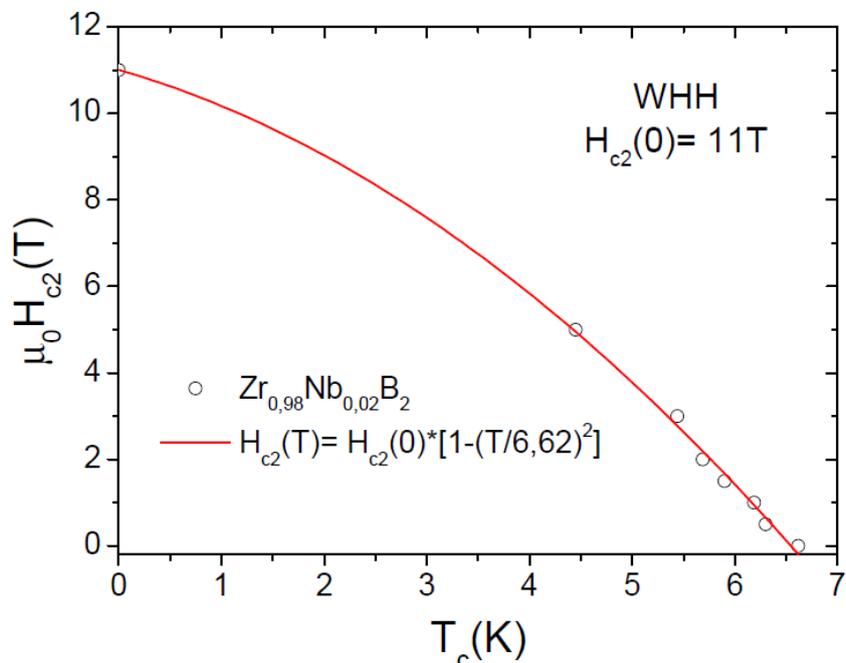


Figura 8.14 Diagrama de H_{c2} versus temperatura crítica, extraído a partir das medidas de resistividade da amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$.

O ajuste do diagrama de H_{c2} versus temperatura reduzida, representado pela linha vermelha contínua (Figura 8.14), foi obtido por ajuste convencional, a partir da Equação 8.3. A estimativa do comprimento de coerência desse supercondutor é $\xi_0 \sim 5,47 \text{ nm}$ a 0 K .

Assim como o artigo publicado na literatura, que reporta supercondutividade em ZrB_2 [95], e na verdade a supercondutividade vem de uma fase secundária indexada como o composto ZrB_{12} ($T_c \sim 6,0 \text{ K}$) [97, 101]; a temperatura crítica de $T_c \sim 6,62 \text{ K}$ observada na Figura 8.12 também está próxima da temperatura crítica do composto ZrB_{12} e a possibilidade de existência deste composto não pode ser totalmente descartada.

Entretanto, ao fazer a análise de Rietveld na amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$ (Figura 7.3), nenhuma fração de fase secundária foi indexada como a fase ZrB_{12} . Além disso, Gasparov *et al.* [101] fizeram a análise dos campos críticos superiores da amostra ZrB_{12} com medidas de resistividade

em função do campo aplicado para várias temperaturas (Ver Figura 8.15).

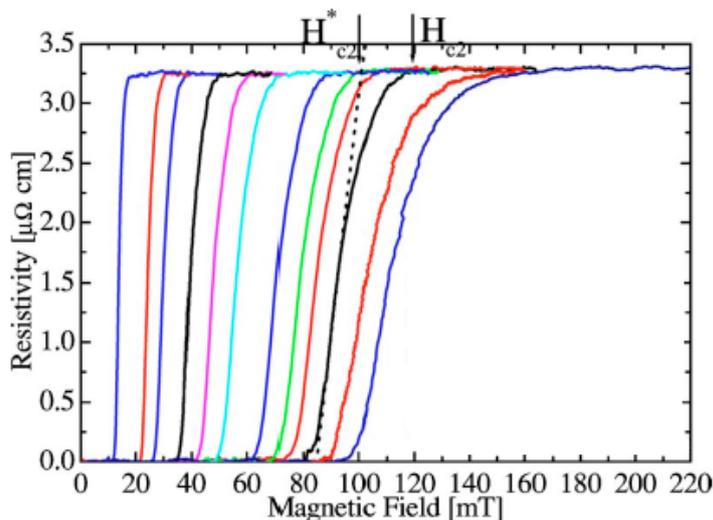


FIG. 7. (Color online) Resistivity of ZrB_{12} in the vicinity of the superconducting transition as a function of H at different T : 5.45, 5.08, 4.9, 4.26, 3.72, 3.26, 2.59, 2.16, 1.85, 1.39, 1.05, and 0.35 K from left to right. The dotted line and the arrows describe how the H_{c2} has been established.

Figura 8.15 Curva de $\rho(H)$ da estrutura ZrB_{12} [101].

Observamos que em 0,35 K o ZrB_{12} tem um $H_{c2} \sim 140$ mT (1400 Oe), no entanto a amostra $Zr_{0,98}Nb_{0,02}B_2$ possui um $H_{c2}(0) \sim 11$ T (11000 Oe), ou seja um campo crítico bastante superior ao H_{c2} do ZrB_{12} , eliminando assim, qualquer possibilidade que o sinal superconductor das amostras da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ seja devido a uma possível fase secundária do ZrB_{12} .

Portanto, a hipótese mais provável é que a substituição parcial, do Zr por Nb , induz supercondutividade na matriz não supercondutora de ZrB_2 . De fato, esta tendência se mantém para outros níveis de substituição, como podemos observar nos resultados do comportamento da resistividade em função da temperatura para a amostra $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$, apresentados nas Figuras 8.16 e 8.17.

Na Figura 8.16 observamos a transição supercondutora na temperatura crítica de 7,86 K, com $\rho \rightarrow 0$ em T_c .

Para analisar a mudança da temperatura de transição supercondutora da amostra, aplicamos

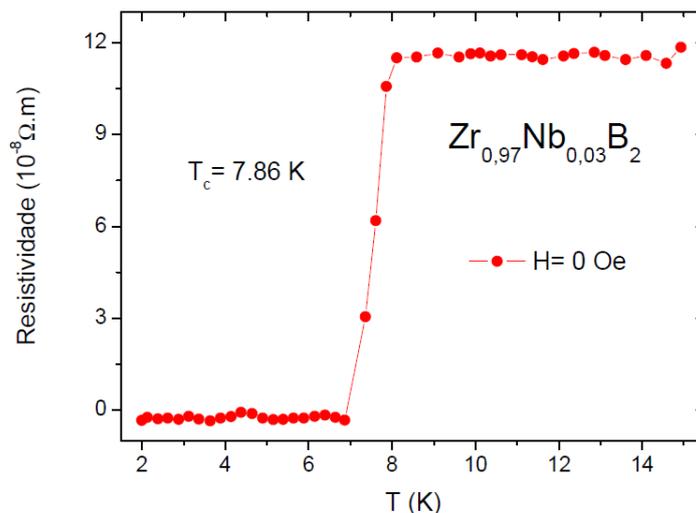


Figura 8.16 Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$. Campo magnético aplicado nulo.

diversos campos magnéticos e com aumento do campo aplicado a T_c diminui. O intervalo de campo magnético aplicado foi de $0 \leq \mu_0 H \leq 60000$ Oe. Observamos que mesmo em campos muito altos, como 60000 Oe, o material permanece supercondutor com uma temperatura crítica de 4,94 K.

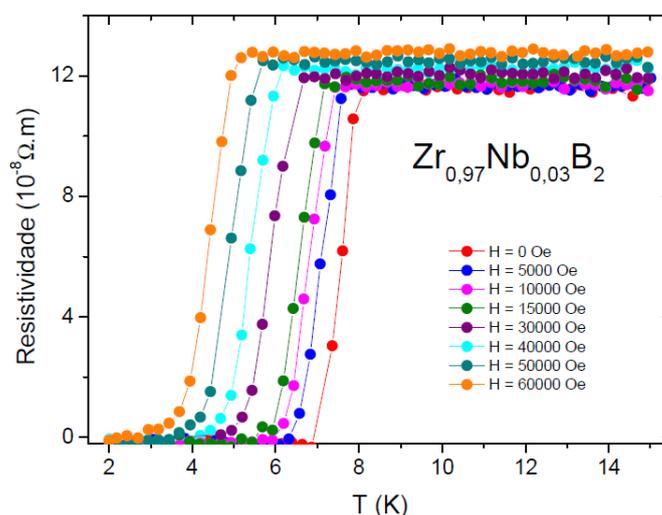


Figura 8.17 Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$. Para diversos valores de campo magnético aplicado.

O valor calculado do campo magnético crítico superior ($\mu_0 H_{c2}(0)$), a partir da Equação 8.2, da amostra $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$, em zero Kelvin, é estimado em $\mu_0 H_{c2}(0) \sim 11,98 \text{ T}$. O ajuste do diagrama de H_{c2} versus temperatura crítica, representado pela linha vermelha contínua (Figura 8.18), também foi obtido por ajuste convencional, a partir da Equação 8.3. A estimativa do comprimento de coerência desse supercondutor é $\xi_0 \sim 5,24 \text{ nm}$ a 0 K .

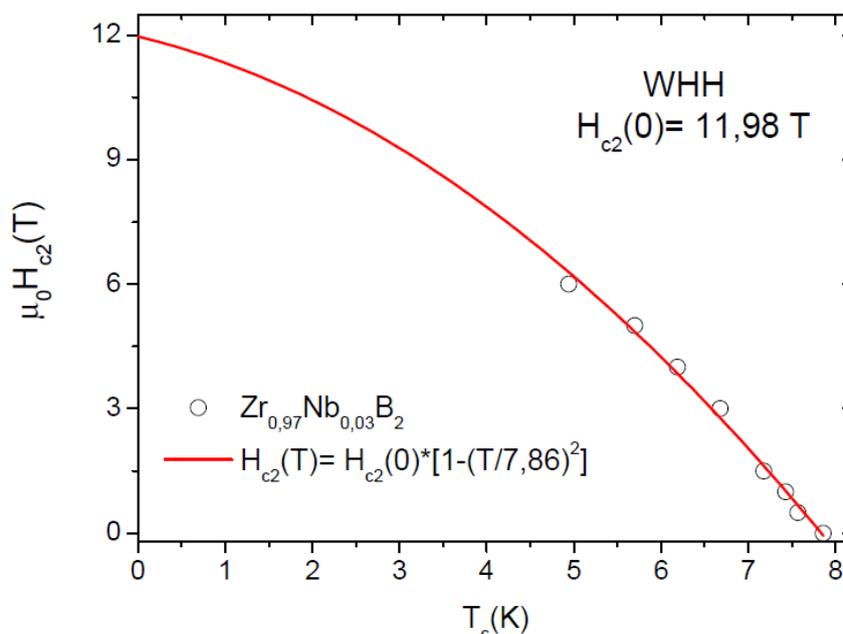


Figura 8.18 Diagrama de H_{c2} versus temperatura crítica, extraído a partir das medidas de resistividade da amostra $Zr_{0,97}Nb_{0,03}B_2$.

Ao analisar as medidas da resistividade em função da temperatura na amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ (Figuras 8.19 e 8.20), percebemos que essa amostra apresenta a maior temperatura supercondutora $T_c \sim 8,13 \text{ K}$, com $\rho \rightarrow 0$ em T_c , com medida realizada sem campo aplicado. A largura de transição é bastante estreita o que sugere uma amostra de excelente qualidade.

As medidas de resistividade em função da temperatura com a presença de campo magnético variou de $0 \leq \mu_0 H \leq 60000 \text{ Oe}$, conforme mostra a Figura 8.20.

Podemos constatar que a presença do fenômeno da supercondutividade não se deve ao elemento nióbio, mas sim a fase $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$. Essa afirmação é coerente porque com a presença de um campo magnético no valor de 60000 Oe o material ainda apresenta uma assinatura super-

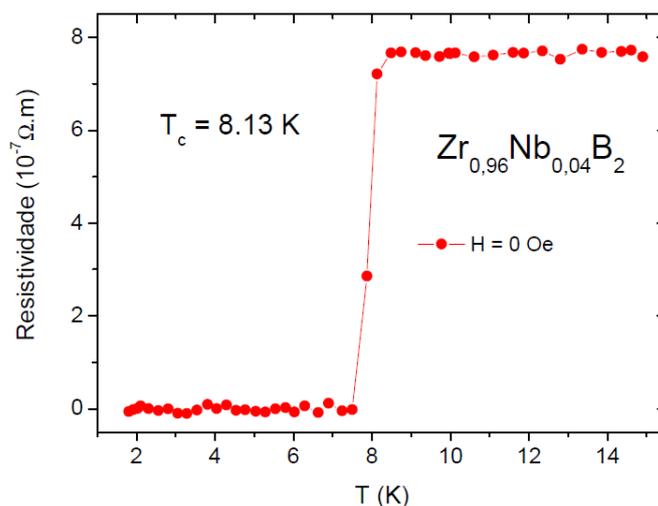


Figura 8.19 Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$. Campo magnético aplicado nulo.

condutora com temperatura crítica de $\sim 5,69$ K. Caso esse comportamento fosse proveniente do nióbio, a presença de um campo inferior a 5000 Oe já destruiria a supercondutividade da amostra [129].

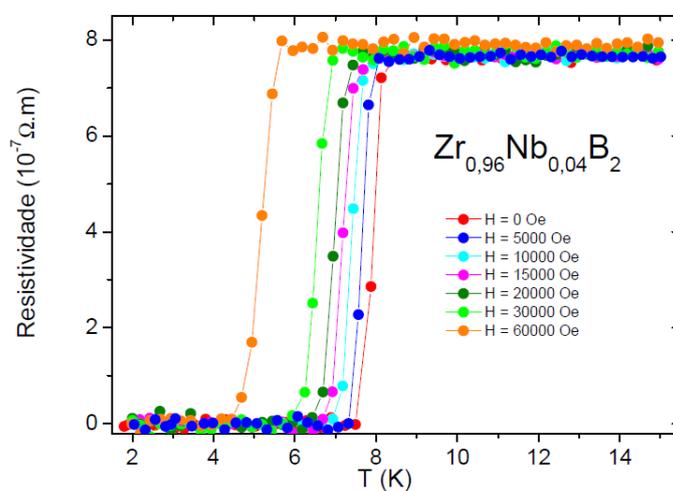


Figura 8.20 Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$. Para diversos valores de campo magnético aplicado.

Pela Equação 8.2, o valor calculado do campo magnético crítico superior ($\mu_0 H_{c2}(0)$), da

amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$, em zero Kelvin, é estimado em $\mu_0 H_{c2}(0) \sim 14,2 T$. O ajuste do diagrama de H_{c2} versus temperatura crítica, representado pela linha vermelha contínua (Figura 8.21), também foi obtido por ajuste convencional, a partir da Equação 8.3. A estimativa do comprimento de coerência desse supercondutor é $\xi_0 \sim 4,81 nm$ a $0 K$.

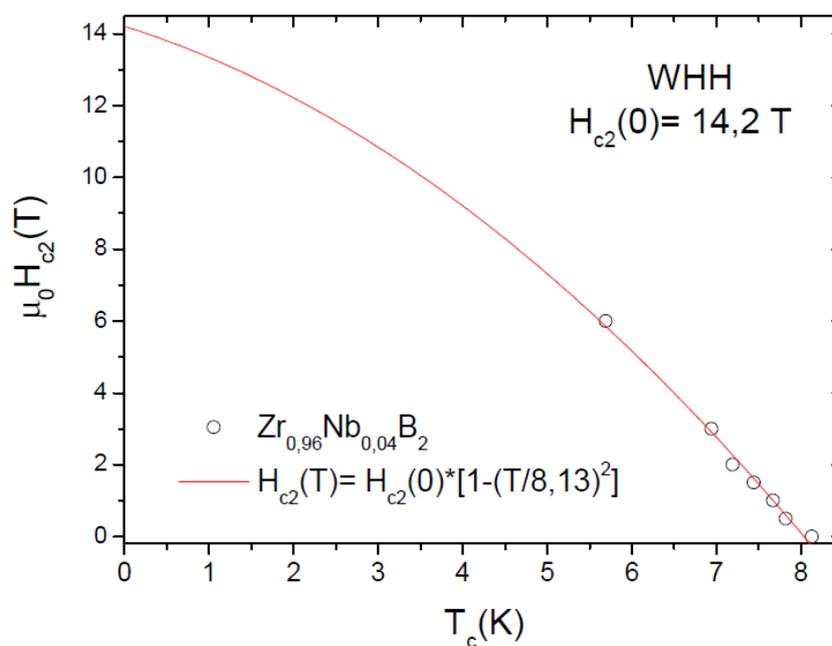


Figura 8.21 Diagrama de H_{c2} versus temperatura crítica, extraído a partir das medidas de resistividade da amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$.

Na Figura 8.22 é mostrado o comportamento da resistência em função da temperatura, medida em campo zero, para a amostra $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$. Observamos uma clara transição supercondutora na temperatura crítica de $7,8 K$. Constatando que a dopagem com o $x = 0,04$ apresenta a maior temperatura de transição da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$.

A Figura 8.23 mostra a dependência da temperatura de transição supercondutora com vários campos magnéticos aplicados para a amostra $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$.

Observe que, à medida que o campo magnético aplicado aumenta, a temperatura de transição (T_c) diminui. O intervalo de campo magnético aplicado foi de $0 \leq \mu_0 H \leq 20000 Oe$. Observamos que mesmo em campos muito altos, como $20000 Oe$, o material permanece supercondutor com uma temperatura crítica de $6,5 K$.

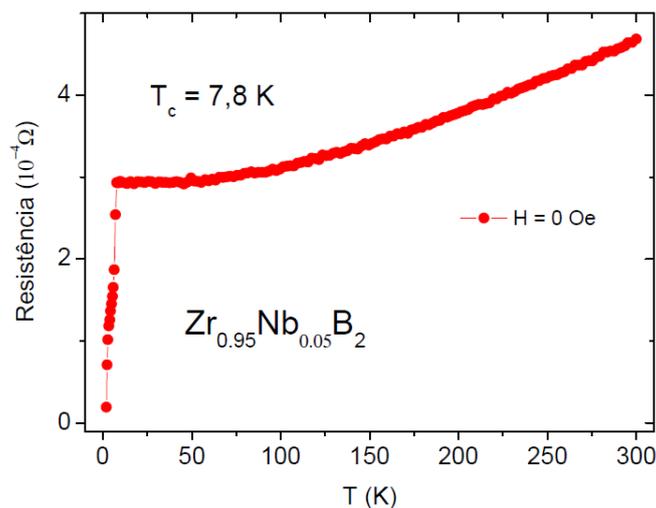


Figura 8.22 Medida de resistência elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0.95}Nb_{0.05}B_2$. Campo magnético aplicado nulo.

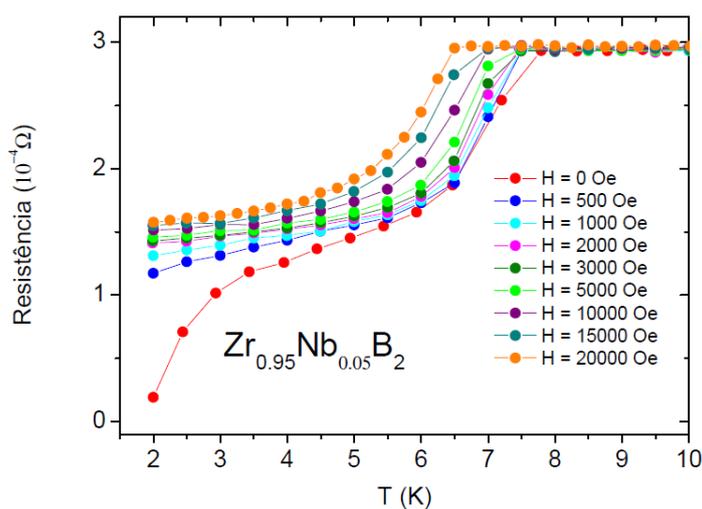


Figura 8.23 Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra $Zr_{0.95}Nb_{0.05}B_2$. Para diversos valores de campo magnético aplicado.

É importante destacar que as medidas feitas neste trabalho são referentes às amostras policristalinas. Desta forma o parâmetro de anisotropia não é levado em consideração, e obviamente a resposta obtida é uma média entre o comportamento do plano basal e do paralelo ao eixo c do material.

Calculando o quociente entre esses dois parâmetros (comprimento de coerência e comprimento de penetração) seremos capazes de estimar o parâmetro de Ginzburg-Landau (κ). Esse parâmetro é a chave para distinguir entre os supercondutores tipo I e os de Tipo II.

Com os dados estimados através das equações 8.1 e 8.4 teremos:

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_0} \quad (8.5)$$

Assim, o valor obtido para κ para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$, em uma temperatura de zero Kelvin é de aproximadamente 90.

A Tabela 8.1 apresenta algumas das propriedades físicas do MgB_2 , $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$, $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ e Nb para efeito de comparação.

| Parâmetros | MgB_2 | $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ | $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ | Nb |
|-----------------|---------|------------------------|-------------------------|-------|
| $H_{c1}(0)$ | 30 mT | 2,5mT | 3,5mT | 25 mT |
| $H_{c2}(0)$ | 16 T | 16,3 T | 14,2 T | 0,5 T |
| $\lambda_{(0)}$ | 140 nm | 513 nm | 434 nm | 52 nm |
| $\xi_{(0)}$ | 5 nm | 4,5 nm | 4,8 nm | 39 nm |
| $\kappa_{(0)}$ | 26 | 114 | 90 | 1,28 |
| T_c | 39 K | 8,52 K | 7,99 K | 9,2 K |

Tabela 8.1 Propriedades supercondutoras básicas de MgB_2 , $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$, $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ e Nb .

8.3 Medidas de Calor Específico

Na Figura 8.24 apresentamos os resultados da medida de calor específico a campo zero em função da temperatura. A medida foi realizada apenas na amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ por possuir maior temperatura de transição supercondutora. Observa-se uma anomalia tipo lambda (λ) na curva C_p/T versus T^2 , em que existe um pequeno pico em torno de 8,14 K, temperatura esta que coincide com a temperatura em que existe uma transição supercondutora na curva da magnetização (Figura 8.1) e coincide também com a temperatura onde a resistividade vai a zero (Figura 8.19).

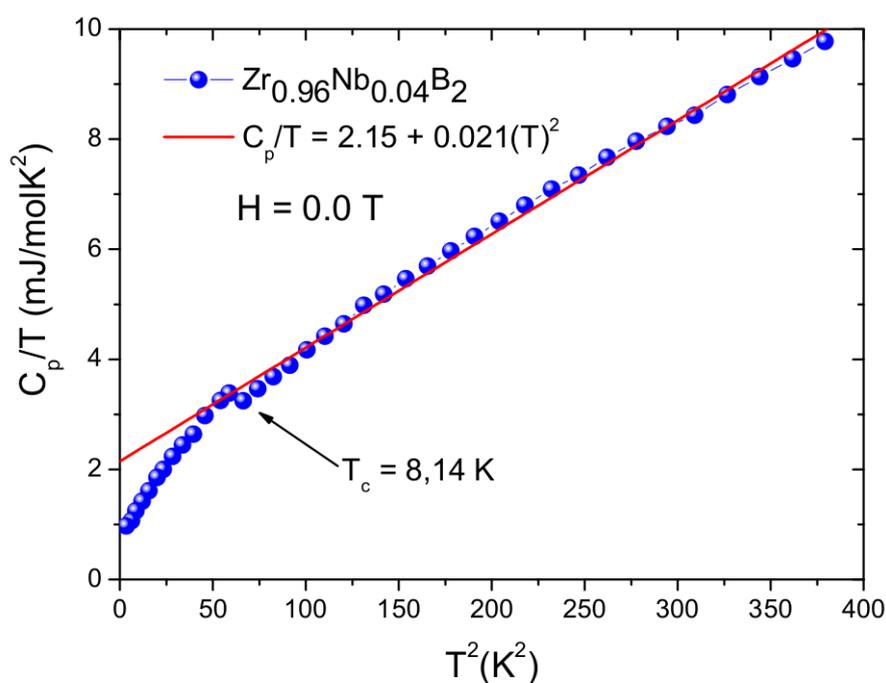


Figura 8.24 Medida de C_p/T versus T^2 na amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$, mostrando o salto no calor específico referente a transição supercondutora.

As propriedades térmicas dos supercondutores são extensamente estudadas, sobretudo porque estas trazem informações relativas ao comportamento físico volumétrico da amostra. Transições de fases são muito bem caracterizadas por medidas de calor específico, tal como a tran-

sição de segunda ordem do estado normal para o estado supercondutor.

O ajuste da curva de calor específico foi feito usando a expressão de Debye para C_p do estado normal até em baixas temperaturas (Equação 8.6). A lei de Debye é uma excelente aproximação em baixas temperaturas [122].

$$C_p = \gamma T + \beta T^3, \quad (8.6)$$

onde o coeficiente γ (Constante de Sommerfeld) representa a densidade de estados no nível de Fermi e o coeficiente β representa as contribuições da rede. Sendo

$$\gamma = \frac{\pi^2 N K_B}{2 T_F}, \quad (8.7)$$

e

$$\beta = \frac{12 \pi^4 N K_B}{5 \theta_D^3}. \quad (8.8)$$

onde N é o número de átomos no espécie, K_B é a constante de Boltzmann ($1,38 * 10^{-23} \text{ J/K}$), T_F é a temperatura de Fermi, θ_D é a temperatura de Debye e 1 mol equivale a $6,02 * 10^{23}$.

A Equação 8.6 é muito importante do ponto de vista experimental, porque permite o cálculo de dois parâmetros fundamentais para as propriedades térmicas dos sólidos, γ e β a partir das medidas do calor específico a baixa temperatura. Dividindo a Equação 8.6 por T obtém-se a seguinte forma conveniente:

$$\frac{C_p}{T} = \frac{\pi^2 N K_B}{2 T_F} + \frac{12 \pi^4 N K_B}{5 \theta_D^3} T^2, \quad (8.9)$$

Por esta expressão o C_p é uma função linear com T^2 , assim o intercepto gera γ e a inclinação da reta gera β . Portanto, o ajuste gerou valores de $\gamma = 2,15 \text{ (mJ/molK}^2\text{)}$ e $\beta = 0,021 \text{ (mJ/molK}^4\text{)}$. O valor de β corresponde a uma temperatura de Debye estimada em $\theta_D \sim 652,2 \text{ K}$ [122]. Todos os resultados magnéticos, elétricos e térmicos mostram de forma inequívoca que o composto $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ é um supercondutor.

Conclusões e perspectivas

Este trabalho seguiu duas linhas de pesquisa, sendo a Parte I com o estudo de duas famílias de compostos com uma estrutura tipo pirocloro e a Parte II com o estudo da nova série de materiais supercondutores.

Na Parte I, conseguimos obter e caracterizar estruturalmente, microestruturalmente, bem como magneticamente as estruturas pirocloros $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$ ($0 \leq x \leq 2$), com $M = Ho$ ou Y . As amostras foram preparadas pelo método de reação estado sólido. Sendo assim, o objetivo inicial deste trabalho foi alcançado, pois obtivemos a estrutura tipo pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ e analisamos a influência da introdução de átomos de hólmio ou ítrio no sítio do gadolínio neste composto. Vale ressaltar que os compostos dopados foram preparados e caracterizados estruturalmente, morfológicamente e magneticamente pela primeira vez até o nosso conhecimento.

Através da análise de difração de raios X e refinamento de Rietveld observou-se que as amostras possuem uma estrutura cúbica de face centrada típica de uma estrutura pirocloro, onde não há nenhum pico que possa ser atribuído a outra fase, mesmo com a adição de Ho^{3+} ou Y^{3+} nestas cerâmicas. Provavelmente, a homogeneização dos pós em um meio líquido favoreceu a formação de amostras de boa qualidade sem formação de fases secundárias. Portanto, é evidente que uma homogeneização dos óxidos precursores bem feita e temperaturas mais baixas no início do tratamento auxiliam na formação completa da estrutura pirocloro.

Foi visto, através do refinamento de Rietveld, que ambas as dopagens com átomos de hólmio ou ítrio provocam uma diminuição do parâmetro de rede (a) da estrutura do $Gd_2Ru_2O_7$ de acordo com a concentração do dopante. Esta variação do parâmetro de rede é explicada levando em conta o tamanho do raio iônico do átomo hólmio e do ítrio que são menores que o do gadolínio. Como visto, o parâmetro de rede está diretamente relacionado com a composição química de acordo com a lei de Vegard. Pode-se então concluir que Ho^{3+} entrou completamente no sítio do Gd^{3+} , bem como o Y^{3+} .

As micrografias de todas as amostras apresentaram microestrutura global bastante similares entre si, podendo ser observado que as amostras apresentam aglomerados constituídos por grãos submicrométricos, que estão compactados de forma uniforme, embora não unidos o suficiente para criar uma amostra com boa conectividade entre eles. Pode-se afirmar que não ocorrem alterações significativas na morfologia dos compostos pirocloros. Apesar de aumentar o teor de hólmio ou ítrio na estrutura, vemos que o tamanho do grão não varia de modo tão acentuado entre uma composição e outra. O tratamento térmico utilizado para a preparação das amostras foi suficiente para formar a fase pirocloro desejada. Porém, foi insuficiente para obter uma total densificação da fase.

Observamos através das medidas de susceptibilidade magnética dc que todas as amostras possuem um comportamento paramagnético em altas temperaturas. Os momentos magnéticos foram calculados e estão em muito boa concordância com os valores reportados na literatura. Para as amostras dopadas com hólmio, foi observado que o momento magnético do composto aumenta com o aumento desse dopante na estrutura. Isso é explicado pelo fato do momento magnético do Ho^{3+} ser maior que o momento do Gd^{3+} . Verificamos que há um indicativo de que as curvas de susceptibilidade, na região paramagnética, não dependem do valor do campo aplicado, pois não apresentam qualquer mudança significativa quando aplicamos 50 Oe ou 1000 Oe .

Para amostras dopadas com Y , observamos, pela análise do comportamento das irreversibilidades das curvas FC e ZFC, que a diluição magnética enfraquece as interações entre os momentos do Gd , evidenciando a forte frustração entre os momentos dos íons Ru^{4+} . Percebemos que a curva característica da transição em $\sim 10 K$ presente na matriz, é suavizada com o aumento da dopagem, dando-nos indícios que esta transição é devida ao ordenamento dos íons Gd^{3+} como reportado na literatura [54]. Vimos também que, à medida que o ítrio entra na estrutura, há uma diminuição do momento efetivo dos sistemas, acentuada pelo aumento do teor do dopante.

Concluimos que, adicionando Ho pode-se ajustar o ordenamento magnético da amostra alterando-o de antiferromagnético, na ausência de Ho , para ferromagnéticos na ausência de Gd . Por outro lado, amostras dopadas com Y preservam a ordem magnética dos compostos.

Eles apresentam uma ordem antiferromagnética para todas as concentrações do Y .

É importante enfatizar que as discussões aqui apresentadas são preliminares, baseadas nos dados experimentais apresentados nestes trabalhos. Mais experimentos, especialmente, difração de nêutrons para confirmar a presença das fases magnéticas sugeridas na discussão, medidas de magnetização para diferentes campos magnéticos aplicados, medida de histerese magnética, medidas de susceptibilidade magnética ac , entre outros nos permitirá obter uma melhor compreensão desses sistemas.

Uma proposta interessante de continuação deste trabalho é fazer dopagens no sítio B da estrutura pirocloro. Um excelente candidato é o rênio, uma vez que os raios iônicos do rênio e do rutênio são próximos.

Na Parte II, conseguimos obter e caracterizar estruturalmente, microestruturalmente, magneticamente, eletricamente e termicamente os diboretos $Zr_{1-x}Nb_xB_2$.

As amostras foram preparadas por fusão a arco. As amostras se mostraram de boa qualidade, pois todos os picos foram indexados como uma estrutura tipo AlB_2 e conseguimos introduzir os átomos de nióbio no sítio do zircônio nestes compostos. Através da análise de difração de raios X e refinamento de Rietveld observou-se que as amostras possuem uma estrutura hexagonal com espaço grupal $P6/mmm$.

As micrografias obtidas por MEV revelaram uma superfície homogênea, sem segregação de fases e sem presença de aglomerados dos metais componentes. Os resultados de EDS mostraram que a estequiometria inicialmente pretendida para a formação dos intermetálicos se manteve ao longo do processo de síntese. Portanto, os resultados de MEV-EDS comprovaram a formação de uma fase única, bem distribuída por todo o corpo do material.

Os resultados magnéticos e elétricos mostraram que um estado supercondutor emerge da substituição de Zr por Nb na matriz ZrB_2 . Onde os valores da temperatura de transição supercondutora, medidas sem o campo aplicado, variam de 4,38 K, para a amostra $Zr_{0,99}Nb_{0,01}B_2$, até o valor máximo da temperatura crítica 8,13 K, para a amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$, voltando a diminuir a T_c para 7,86 K, para a amostra $Zr_{0,95}Nb_{0,05}B_2$.

Na amostra $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$ os resultados da resistividade em função da temperatura com a aplicação de diferentes campos magnéticos aplicados sugerem um campo crítico superior

bastante elevado, cujo valor de $14,2 T$ é apontado pela teoria WHH, o que descarta a hipótese da supercondutividade vir do elemento nióbio e do ZrB_{12} .

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras da série $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ mostraram uma assinatura típica de um supercondutor tipo II.

A medida de calor específico corrobora como os resultados magnéticos e elétricos mostrando a transição supercondutora em $T_c \sim 8,14 K$.

Em função dos resultados obtidos, podem ser sugeridos os seguintes trabalhos futuros, tais como: obter monocristais de $Zr_{0,96}Nb_{0,04}B_2$, pois foi a amostra que apresentou maior T_c , para medir suas propriedades físicas, como por exemplo, a condutividade elétrica, medidas expansão térmica, medidas magnéticas, entre outras; estudar sistematicamente os efeitos de dopagem no ZrB_2 com outros átomos de tamanhos similares ao zircônio; fazer medidas de Efeito Hall em todas as amostras estudadas.

Como resultado deste trabalho de tese, dois artigos foram publicados [138, 139]. Além desses artigos, tive participação em mais um artigo, cujo tema não foi abordado nessa tese doutorado [140].

E um artigo sobre o novo material supercondutor $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ está em processo de finalização para ser enviado para uma revista.

Apêndice A

10.1 Teoria do campo cristalino

Os compostos com estrutura pirocloro tipo $A_2B_2O_7$ possuem octaedros, onde os elementos que ocupam o sítio B encontram-se no centro e os oxigênios nos vértices como ligantes (ver Figura 2.2). A força de atração entre o íon magnético central e os ligantes do complexo é considerada como sendo de natureza puramente eletrostática [141]. Devido aos íons ligantes serem eletricamente carregados, o íon central é submetido a um campo elétrico intenso e não uniforme. Esse campo elétrico entre os íons vizinhos é chamado de campo cristalino e é de grande importância para determinar o comportamento de íons magnéticos.

Na Figura 10.1 são mostrados os diagramas dos níveis de energia dos orbitais d num campo esférico e num campo octaédrico. Para um íon livre, os orbitais d do metal têm a mesma energia (isto é, são degenerados). Porém, quando os íons formam complexos, os ligantes removem o caráter degenerado desses orbitais, ou seja, esses orbitais passam a ter energias diferentes. Essas alterações nos níveis de energia do material são conhecidas como desdobramento dos orbitais d no campo cristalino [141]. Os níveis são desdobrados; ficando dois orbitais degenerados (e_g), com energia maior que outros três orbitais degenerados (t_{2g}).

Ao invés de tomar como referência o nível energético de um átomo metálico isolado, toma-se como sendo o zero de energia a média ponderada dos dois conjuntos de orbitais perturbados, ou seja, o baricentro do sistema. A diferença de energia entre os dois conjuntos de orbitais d é representada pelos símbolos Δ_0 . Assim, os orbitais e_g têm uma energia equivalente a $+0,6\Delta_0$ acima da média de energia, e os orbitais t_{2g} possuem uma energia igual a $-0,4\Delta_0$ abaixo da média. O desdobramento do campo cristalino é determinado pela força do campo

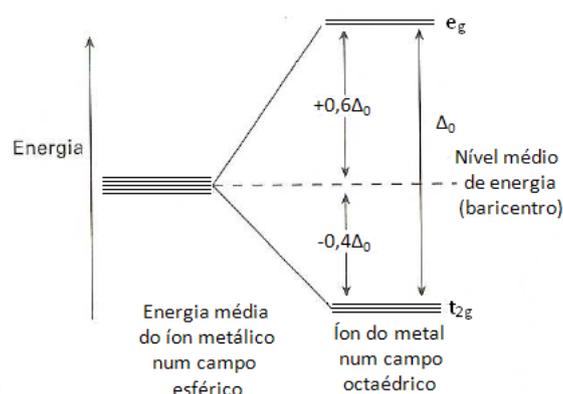


Figura 10.1 Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d num campo octaédrico.

ligante. Ligantes de campo fraco provocarão um pequeno desdobramento do campo cristalino, enquanto que ligantes de campo forte levarão a um grande desdobramento deste campo [123].

No caso dos íons terras raras trivalentes, os elétrons da camada $4f$ (por estarem na parte interna do átomo) sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas $5s$ e $5p$. Esta blindagem faz com que os íons terras raras não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das estruturas nas quais estão inseridos, enquanto que os elétrons da camada $3d$ e $4d$ dos metais de transição estão na parte externa do átomo e diretamente expostos ao campo cristalino.

Nesse trabalho utilizamos os metais de transição rutênio e ítrio, que possuem configuração eletrônica $[Kr]4d^75s^1$ e $[Kr]4d^15s^2$, respectivamente; ambos possuem a camada $4d$ incompleta e os terras raras gadolínio e hólmio, cujas configurações eletrônicas são $[Xe]4f^75d^16s^2$ e $[Xe]4f^{11}6s^2$, respectivamente; ambos possuem a camada $4f$ incompleta. Portanto, é esperada a quebra da degenerescência dos níveis $4d$ do rutênio, mas não a dos níveis $4d$ do ítrio e a $4f$ dos terras raras.

Na estrutura pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$, o rutênio possui simetria octaédrica com relação aos íons vizinhos (Ver Figura 2.2), no caso, os átomos de oxigênio, estando em seu estado de baixo spin, isto é, $S = 1$. Portanto, os elétrons emparelham-se ocupando os níveis t_{2g} , de energia mais baixa, apresentando um *quenching* do momento angular L devido à simetria ($L \simeq 0$) [142]. Dessa forma o momento magnético do rutênio é quase inteiramente devido ao spin dos elétrons.

Para um ligante de campo forte será energeticamente favorável os elétrons se emparelharem no nível t_{2g} e formarem um complexo de baixo spin, ao invés de ocuparem o nível superior e_g , formando um complexo de alto spin. Na Figura 10.2 mostramos o comportamento para campos de ligantes fracos(a) e para campos de ligantes fortes (b).

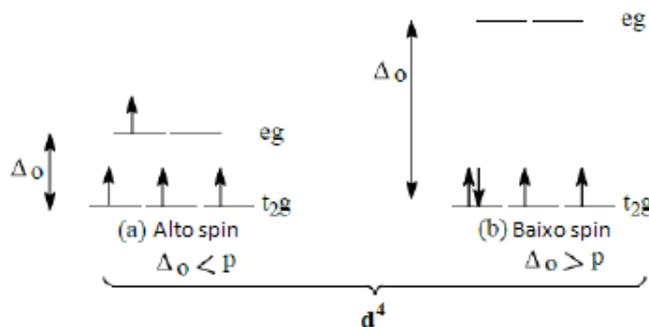


Figura 10.2 Desdobramento dos níveis de energia do orbital d do íon Ru^{+4} devido a um campo cristalino octaédrico. a) Arranjo d^4 de alto spin (campo ligante fraco); b) Arranjo d^4 de baixo spin (campo ligante forte).

10.2 Lei de Curie-Weiss aplicada aos compostos

Elétrons possuem um momento angular intrínseco, que tem um momento magnético associado. Os momentos magnéticos dos elétrons que compõem os átomos de um material paramagnético interagem fracamente uns com os outros e, portanto, seus comportamentos podem ser descritos de forma independente. Estes momentos são orientados aleatoriamente, resultando em seu cancelamento mútuo ($\langle S_z=0 \rangle$) quando não há campo magnético externo aplicado. Todas as amostras aqui estudadas apresentaram comportamento paramagnético em altas temperaturas. Usualmente o paramagnetismo ocorre em materiais cujos átomos, ou moléculas individuais, têm momento magnético permanente [142], com subcamadas parcialmente cheias e elétrons não emparelhados [143].

Assim, a quantidade de momentos magnéticos orientados na direção do campo depende

da intensidade do campo aplicado e da temperatura. A lei de Curie descreve este comportamento no que se refere à magnetização de um material com o campo magnético aplicado numa determinada temperatura. Segundo a teoria quântica do paramagnetismo [122], o momento magnético de um átomo ou íon no espaço livre é dado por:

$$\mu = \gamma \hbar J = -g \mu_B J, \quad (10.1)$$

onde o momento angular total $\hbar J$ é a soma dos momentos angulares orbital ($\hbar L$) e de spin ($\hbar S$). A constante γ é a razão entre o momento magnético e o momento angular, chamada de razão giromagnética. Para sistemas de um elétron isolado, o fator g é, em geral, aproximado para 2. Para um átomo isolado, o fator g é dado pela equação de Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (10.2)$$

O magnéton de Bohr μ_B é definido no SI como:

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2m}, \quad (10.3)$$

e a susceptibilidade resultante por unidade de mol em um material paramagnético pode ser expressa por:

$$\chi = \frac{M}{B} \cong \frac{N_A J(J+1) g^2 \mu_B^2}{3 K_B T} = \frac{N_A \mu_{eff}^2 \mu_B^2}{3 K_B T} = \frac{C}{T}, \quad (10.4)$$

esta é chamada lei de Curie, onde N_A é o número de Avogadro, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, C é a constante de Curie e μ_{eff} é chamado de número efetivo de magnetons de Bohr, que é definido por:

$$\mu_{eff} = g[J(J+1)]^{1/2}. \quad (10.5)$$

A equação 10.5 é para um sistema de um átomo ou elétron isolado. Para o nosso caso em que a estrutura é formada por mais de dois átomos magnéticos, o μ_{eff} é definido por uma soma

vetorial dos momentos efetivos de cada átomo no sistema [144]. Para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$, é definido como:

$$\mu_{eff} = (2 \mu_{Gd}^2 + 2 \mu_{Ru}^2)^{1/2}. \quad (10.6)$$

A Equação 10.4 também fornece uma expressão para o momento magnético efetivo μ_{eff} , dada por:

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3k_B C}{N_A \mu_B^2} \right)^{1/2}. \quad (10.7)$$

Quando os materiais apresentam transições em baixas temperaturas, a lei de curie é modificada e o comportamento observado é do tipo Curie-Weiss, definido por:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}; \quad (10.8)$$

onde θ é a constante de Weiss que é característica de cada material. Então, usando a equação de Curie-Weiss podemos ajustar as curvas experimentais de susceptibilidade dc em função da temperatura, onde a constante de Curie (C) é um parâmetro de ajuste. A constante de Weiss (θ) é obtida por extrapolação do inverso da curva de suscetibilidade dc .

Com a Equação 10.7 podemos calcular o momento magnético experimental (μ_{exp}), sendo para isso necessário se obter apenas a constante de Curie a partir da curva $\chi \times T$. Para calcular o momento magnético efetivo das amostras, usamos a regra de Hund e determinamos a configuração do estado fundamental, encontrando os valores de S , L , J , e pela equação de Landé, calculamos o valor de g correspondente. Esses valores bem como o valor do momento magnético efetivo para cada átomo isolado são mostrados na Tabela 10.1.

| Íons | Configuração | S | L | J | g | μ_{eff} |
|-----------|---------------|-------|-----|-------|------|-------------|
| Gd^{3+} | $[Xe]4f^7$ | $7/2$ | 0 | $7/2$ | 2 | 7,94 |
| Ho^{3+} | $[Xe]4f^{10}$ | 2 | 6 | 8 | 1,25 | 10,60 |
| Y^{3+} | $[Kr]$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ru^{4+} | $[Kr]4d^4$ | 1 | 0 | 1 | 2 | 2,83 |

Tabela 10.1 Valores calculados para os números quânticos, o fator g e os momentos magnéticos efetivos para configurações dos íons Gd^{3+} , Ho^{3+} , Y^{3+} e Ru^{4+} .

Apêndice B

11.1 Supercondutividade: Revisão Bibliográfica

O fenômeno conhecido como supercondutividade foi descoberta em 1911 por H. Kamerlingh Onnes [145] em Leiden, apenas três anos depois de ele ter liquefeito o hélio pela primeira vez, e assim foi criada uma nova área de estudo da física da matéria condensada, atraindo o interesse de muitos pesquisadores. Por essa descoberta, Onnes foi laureado com o prêmio Nobel de Física em 1913.

Isto se tornou ainda mais evidente em 1933, após a descoberta por Meissner e Ochsenfeld [146] do "diamagnetismo perfeito" nos materiais supercondutores, conhecido como efeito Meissner. Eles descobriram que, ao se resfriar materiais supercondutores, abaixo da temperatura crítica, o campo magnético aplicado é expelido de seu interior. Neste caso, o diamagnetismo perfeito ocorre somente no volume do material, pois o campo só penetra em uma distância finita na superfície da amostra. Essa distância é conhecida como comprimento de penetração (λ), e varia de acordo com o material.

Em 1935, surge a primeira teoria fenomenológica desenvolvida por F. e H. London [147], que descreve as duas propriedades eletrodinâmicas básicas da supercondutividade, a condutividade perfeita e o efeito Meissner. Além disso, ela prevê o quanto um campo magnético externo pode penetrar no supercondutor (λ). Uma descrição fenomenológica mais detalhada foi desenvolvida por Ginzburg e Landau [148] em 1950, onde é introduzido um parâmetro de ordem complexo combinando a eletrodinâmica de London, com a teoria de Landau para transição de fase de segunda ordem.

Por várias décadas, a supercondutividade permaneceu sem um entendimento (modelo teó-

rico) mais fundamental de suas propriedades. Então, em 1957, Bardeen, Cooper e Schrieffer [149] propõem uma teoria microscópica, conhecida como teoria BCS, onde é assumida a existência de um gap de energia entre os estados normal e supercondutor, e a formação de pares de elétrons ligados, chamados pares de Cooper, que carregam a supercorrente. Estes pares de Cooper são formados por dois elétrons que interagem mediante uma interação atrativa produzida pela deformação da rede. Os resultados de London, de Ginzburg e de Landau são bem descritos no formalismo desta teoria BCS. Mas, infelizmente, esta teoria não é adequada para descrever o comportamento dos supercondutores de alta temperatura crítica.

No mesmo ano (1957), utilizando-se da teoria de Ginzburg-Landau, Abrikosov [150] prediz que deveria existir uma segunda classe de supercondutores na qual, aplicando um campo magnético com intensidade suficiente, ocorre a penetração do campo na forma de linhas de fluxo quantizado, organizando-se na forma de uma rede no interior da amostra. Estas estruturas tubulares (linhas de fluxo) formam o que chamamos de vórtices. Devido a este comportamento ser essencialmente diferente do apresentado pelos supercondutores tradicionais, Abrikosov denominou essa nova classe como supercondutores do tipo II, para diferenciá-los da variedade anterior agora chamada de tipo I.

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

A descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica por Bednorz e Müller [151] em 1986, abriu caminho para um grande número de aplicações práticas, já que o resfriamento por hélio líquido não era mais necessário, bastando temperaturas da ordem do nitrogênio líquido (~ 77 K).

As seções seguintes apresentam, de forma resumida, alguns pontos abordados neste estudo, com seu conteúdo extraído de livros sobre supercondutividade [152, 153, 154, 155].

11.1.1 Vórtices em Supercondutores do tipo II

Em sua teoria da supercondutividade, Ginzburg e Landau [148] introduzem uma pseudo-função de onda Ψ como um parâmetro de ordem complexo dentro da teoria geral de Landau para transições de fase de segunda ordem. Esta pseudo-função de onda descreve os elétrons supercondutores. A densidade local de elétrons supercondutores é dada por:

$$n_S = |\Psi(x)|^2 \quad (11.1)$$

Além do comprimento de penetração λ , existe outro comprimento característico dos materiais supercondutores, chamado de comprimento de coerência ou comprimento de correlação denotado por ξ . Enquanto o comprimento de penetração descreve a distância na qual o campo magnético varia na interface entre domínios supercondutores e normais (que pode ser a própria superfície do material), o comprimento de coerência descreve a distância na qual a densidade de elétrons supercondutores varia nessa mesma interface. A razão entre estes dois comprimentos característicos define o parâmetro de Ginzburg-Landau:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (11.2)$$

Alexei Abrikosov estudou o comportamento dos supercondutores com $\kappa > 1/\sqrt{2}$ [150] e encontrou que estes possuíam um estado conhecido como o estado misto onde encontram-se pequenas ilhas de material normal, conhecidas como vórtices, rodeadas por material no estado supercondutor, onde estes vórtices carregam um quantum de fluxo e ordenam-se formando uma rede hexagonal conhecida como rede de Abrikosov. Assim, os supercondutores foram classificados em dois tipos, para materiais com $\kappa < 1/\sqrt{2}$ o material é um supercondutor do tipo I, e para $\kappa > 1/\sqrt{2}$, o material é do tipo II.

As propriedades magnéticas dos dois tipos de supercondutores na presença de um campo magnético externo são essencialmente diferentes, conforme esquematizado na Figura 11.1. A linha tracejada representa o comportamento dos supercondutores do tipo I. Com o aumento

do campo magnético externo, a magnetização ($-4\pi M$) também aumenta proporcionalmente, de maneira que o campo seja excluído do interior do material. Isto ocorre até que o campo magnético atinja o valor crítico H_c , quando neste momento, ocorre um desaparecimento descontínuo da magnetização e o campo penetra o interior do material o qual deixa de ser supercondutor.

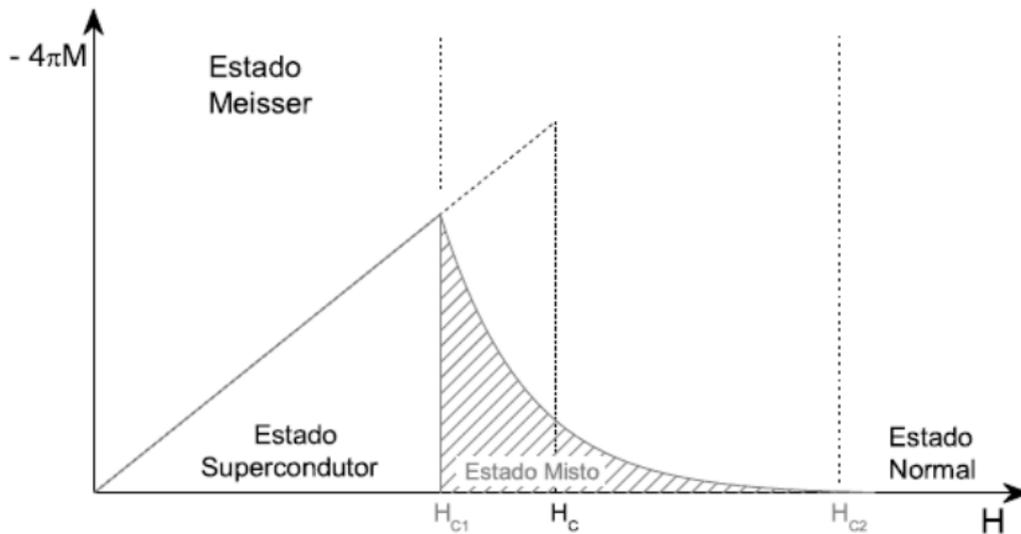


Figura 11.1 Curva de Magnetização em função do Campo magnético aplicado. Exemplifica o comportamento dos supercondutores do tipo I e do tipo II.

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

Na região entre H_{c1} e H_{c2} chamada de estado misto, o campo penetra gradualmente o inte-

rior do material na forma de linhas de fluxo magnético e, devido às propriedades diamagnéticas, ocorre a formação de um vórtice de supercorrentes em torno de cada uma dessas linhas de campo, concentrando o fluxo no seu interior e isolando-o do resto do material. Devido a presença do campo, o interior do vórtice é normal (não supercondutor) e as outras regiões do material permanecem com as suas propriedades supercondutoras. Dessa forma, existe em cada vórtice uma interface entre uma região normal (interior) e outra supercondutora (exterior) semelhante à discutida anteriormente. Este panorama está esquematizado na Figura 11.2.

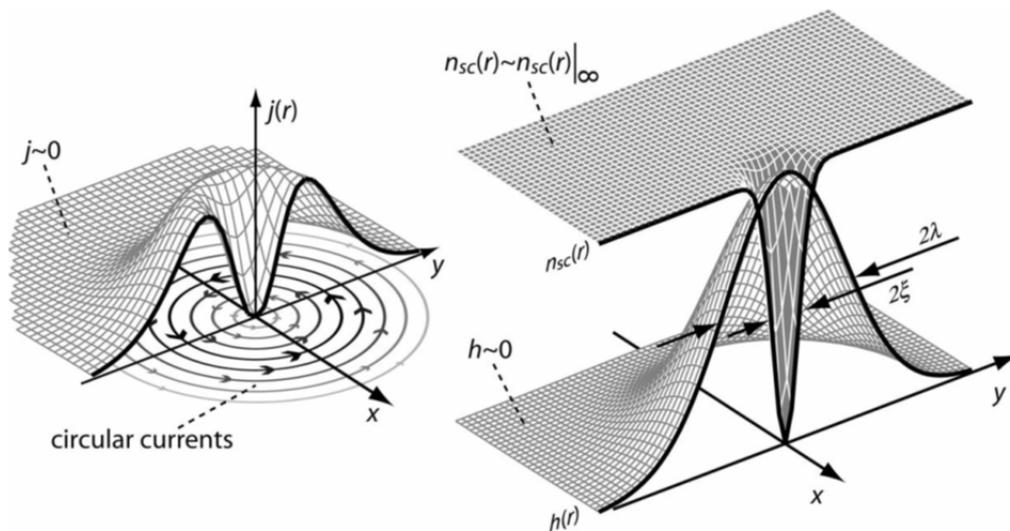


Figura 11.2 Estrutura de um único vórtice, que mostra a distribuição radial do campo local $h(r)$, que circula supercorrentes $j(r)$ e a densidade de elétrons supercondutores $n_{sc}(r)$.

Na Figura 11.2, observa-se que o fluxo magnético no interior do vórtice decai gradualmente na direção radial até se anular, enquanto a densidade de elétrons supercondutores aumenta mais rapidamente também a partir do interior. A região normal no interior do vórtice possui um raio de valor ξ , e a região onde o campo decai, possui o raio de valor λ que é tomado como o próprio raio do vórtice. O fluxo magnético transportado por cada vórtice é quantizado, e o seu quantum de fluxo é dado por:

$$\Phi_0 = \int B \cdot dA = \frac{hc}{2e} = 2,07 \times 10^{-7} \text{ G.cm}^2 \quad (11.3)$$

Outro resultado da análise de Abrikosov prediz que os vórtices deveriam se organizar na forma de uma rede regular. Embora ele tenha predito uma rede quadrada, foi mostrada posteriormente, corrigindo um erro numérico, que a rede hexagonal é a situação mais estável e compacta na qual os vórtices se acomodam [150].

Referências Bibliográficas

- [1] R. Jin, J. He, S. McCall, C. S. Alexander, F. Drymiotis, and D. Mandrus. *Phys. Rev. B*, 64:180503, 2001.
- [2] M. Sawada, A. Kimura, K. Miyoshi, J. Takeuchi, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Ishikawa, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, Y. Takata, S. Shin, K. Kobayashi, E. Ikenaga, M. Yabashi, M. Awaji, and A. Takeuchi. *Physica B: Condensed Matter*, 383:152, 2006.
- [3] M. J. Harris, S. T. Bramwe, D. F. McMorrow, T. Zeiske, and K. W. Godfrey. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2554, 1997.
- [4] M. J. Harris, M. P. Zinkin, and T. Zeiske. *Phys. Rev. B*, 52:R707, 1995.
- [5] P. Ravindran, R. Vidya, P. Vajeeston, A. Kjekshus, H. Fjellvag, and B.C. Hauback. *Solid State Communications*, 124:293, 2002.
- [6] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry. *Nature*, 399:333, 1999.
- [7] R. Moessner and J. T. Chalker. *Physical Review Letters*, 80:2929, 1998.
- [8] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan. *Reviews of Modern Physics*, 82:53, 2010.
- [9] M. Ito, Y. Yasui, M. Kanada, H. Harashina, S. Yoshii, K. Murata, M. Sato, H. Okumura, and K. Kakurai. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62:337, 2001.
- [10] G. Sauthoff. *Intermetallics*. Ed.VCH, 1995, German.

-
- [11] F. Jona, G. Shirane, and R. Pepinsky. *Physical Review*, 98:903, 1955.
- [12] M. A. Butler and R. M. Biefeld. *Phys. Rev. B*, 19:5455, 1979.
- [13] C.M. Mari, F. Bonino, M. Catti, R. Pasinetti, and S. Pizzini. *Solid State Ionics*, 18:1013, 1986.
- [14] B.P. Mandal, A. Banerji, V. Sathe, S.K. Deb, and A.K. Tyagi. *Journal of Solid State Chemistr*, 180:2643, 2007.
- [15] A. V. Korolev and G. V. Bazuev. *Physics of the Solid State*, 46:294, 2004.
- [16] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. S. Rao. *Progress in Solid State Chemistry*, 15:55, 1983.
- [17] R. D. Shannon. *Acta Crystallographica Section A*, 32:751, 1976.
- [18] W. Klein, R. K. Kremer, and M. Jansen. *Journal of Materials Chemistry*, 17:1356, 2007.
- [19] R. Mani, M. Fischer, Joby E. Joy, J. Gopalakrishnan, and M. Jansen. *Solid State Sciences*, 11:189–194, 2009.
- [20] J. Pannetier and J. Lucas. *Mater. Res. Bull.*, 5:797, 1970.
- [21] S. Yoshii, K. Murata, and M. Sato. *Physica B: Condensed Matter*, 281:619, 2000.
- [22] C. Bansal, H. Kawanaka, H. Bando, and Y. Nishihara. *Physica B: Condensed Matter*, 329:1034, 2003.
- [23] R. Kanno, Y. Takeda, T. Yamamoto, Y. Kawamoto, and O. Yamamoto. *Journal of Solid State Chemistry*, 102:106, 1993.
- [24] John E. Greedan. *J. Mater. Chem*, 11:37, 2001.
- [25] John E. Greedan. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412:444–455, 2006.
- [26] P. Bonville et al. *J. Phys. Condens. Matter*, 15:7777, 2003.
-

-
- [27] A. P. Ramirez. *Nature*, 421(6922):483–483, 2003.
- [28] Y.-J. Kao, M. Enjalran, A. Del Maestro, H. R. Molavian, and M. J. P. Gingras. *Phys. Rev. B*, 68:172407, 2003.
- [29] J. S. Gardner et al. *Phys. Rev. Lett.*, 82:1012, 1999.
- [30] Y. Machida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Tayama, and T. Sakakibara. *J. Magn. Magn. Mater.*, 310:1079, 2007.
- [31] H. Kadowaki, Y. Ishii, K. Matsuhira, and Y. Hinatsu. *Phys. Rev. B*, 65:144421, 2002.
- [32] I. Mirebeau et al. *Phys. Rev. Lett.*, 94:246402, 2005.
- [33] S. Singh et al. *Phys. Rev. B*, 77:020406, 2008.
- [34] Y. Machida et al. *Phys. Rev. Lett.*, 98:057203, 2007.
- [35] K. Matsuhira, C. Sekine, C. Paulsen, and Y. Hinatsu. *J. Magn. Magn. Mater.*, E981:272–276, 2004.
- [36] H. D. Zhou et al. *Phys. Rev. Lett.*, 101:227204, 2008.
- [37] C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi. *Nature*, 42:451, 2008.
- [38] Y. Q. Zhang, Y. Xuan, S. S. Qian, X. L. Li, and Y. Q. Jia. *J. Mater. Science*, 34:4475, 1999.
- [39] Jie Cheng, Jinjun Li, Chunyan Ma, and Zhengping Hao. *Catalysis Communications*, 10:1170–1173, 2009.
- [40] H. L. Tuller. *Solid State Ionics*, 94:63, 1997.
- [41] B. J. Wuensch, K. W. Eberman, C. Heremans, E. M. Ku, P. Onnerud, E. M. E. Yeo, S. M. Haile, J. K. Stalick, and J. D. Jorgensen. *Solid State Ionics*, 129:111, 2000.
- [42] J. Wu, X. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo, and M. I. Osendi. *Journal of the American Ceramic Society*, 85:3031, 2002.
-

- [43] R. Vassen, X.Q. Cao, D. Basu, and D. Stöver. *Journal of the American Ceramic Society*, 83:2023, 2000.
- [44] X.Q. Cao, R. Vassen, W. Jungen, S. Schwartz, F. Tietz, and D. Stöver. *Journal of the American Ceramic Society*, 84:2086, 2001.
- [45] Kil-Ho Kwak, Byung-Chul Shim, Sung-Min Lee, Yoon-Suk Oh, Hyung-Tae Kim, Byung-Koog Jang, and Seongwon Kim. *Materials Letters*, 65:2937–2940, 2011.
- [46] Hengbei Zhao, Matthew R. Begley, Arthur Heuer, Reza Sharghi-Moshtaghin, and Haydn N.G. Wadley. *Surface Coatings Technology*, 205:4355–4365, 2011.
- [47] R.C. Ewing, W.J. Weber, and J. Lian. *J. Appl. Phys*, 95:5949, 2004.
- [48] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu. *Journal of Solid State Chemistry*, 152:441, 2000.
- [49] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu. *Journal of Solid State Chemistry*, 144:216, 1999.
- [50] J.S. Lee, Y.S. Lee, K.W. Kim, T.W. Noh, J. Yu, Y. Takeda, and R. Kanno. *Physica C: Superconductivity*, 364:632, 2001.
- [51] T. Takeda, M. Nagata, H. Kobayashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, T. Kamiyama, F. Izumi, and A. W. Sleight. *Journal of Solid State Chemistry*, 140:182, 1998.
- [52] S. M. Pérez, R. Cobas, and J. A. Aguiar. *Physica C: Superconductivity*, 435:50, 2006.
- [53] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:6983, 1999.
- [54] J. Gurgul, M. Rams, Z. Swatkowska, R. Kmiec, and K. Tomala. *Phys. Rev. B*, 75:064426, 2007.
- [55] SHRIVER D. F. and P. W. ATKINS. *Química Inorgânica*. Bookman, 3^a ed. p. 63-64, 2003.

- [56] D. A. Porter e K. E. Easterling. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. London: Chapman and Hall, 1992.
- [57] Disponível em: <http://www1.asminternational.org/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=900303>. Acesso em: 04 Nov. 2013.
- [58] Rockfeller Maciel Peçanha, Flávio Ferreira, Gilberto Carvalho Coelho, Carlos Angelo Nunes, and Bo Sundman. *Intermetallics*, 15:999–1005, 2007.
- [59] A. Iandelli e A. Palenzona. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Alloys and intermetallics, Vol.2*. Editores: K.A. Gschneider Jr. e L. Eying. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1979.
- [60] *Structural Intermetallics*. ASM - Desk Edition - Metals Handbook Superalloys, on-linen.
- [61] Calvert L.D. Villars P. *Pearsons handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. 2nd ed. Materials Park (OH): ASM International, 1991 [four volumes].
- [62] R. Kiessling. *Acta Chem Scand.*, 27:4–209, 1950.
- [63] B. J. Lonberg. *Less-Common Met*, 56:141:145, 1988.
- [64] Carlos Angelo Nunes, Dariusz Kaczorowski, Peter Rogl, Marcia Regina Baldissera, Paulo Atsushi Suzuki, Gilberto Carvalho Coelho, Andriy Grytsiv, Gilles Andre, Françoise Bouree, and Shigeru Okada. *Acta Materialia*, 53:3679–3687, 2005.
- [65] P. Rogl. *Phase diagrams of ternary metal-boron-carbon systems*. In: Effenberg G, editor. MSI. Materials Park (OH): ASM International, 1998.
- [66] H. Okamoto T.B. Massalski, P.R. Subramanian. *Binary alloys phase diagrams*. 2nd ed. Materials Park (OH): ASM International, 1990 [3 volumes].
- [67] R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossian, S. K. Dhar, K. V. Gopalakrishnan, L. C. Gupta, C. Godart, B. D. Padalia, and R. Vijayraghavan. *Phys. Rev. Lett.*, 72:274, 1994.
- [68] R. J. Cava *et al.* *Nature*, 367:146–148, 1994.

- [69] J. K. Hulm and B. T. Mathias. *Phys Rev*, 82:273, 1951.
- [70] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, and J. Akimitsu. *Nature*, 63:410, 2001.
- [71] K. Vinod, R. G. Abhilash Kumar, and U. Syamaprasad. *Supercond. Sci. Technol.*, 20:R1–R13, 2007.
- [72] Columbus Supercondutores. Disponível em: <http://www.columbussuperconductors.com>. Acesso em: 28 Dez. 2013.
- [73] J. R. Gavaler. *Applied Physics Letters*, 23:480–482, 1973.
- [74] A. Shikov, V. Pantsyrnyi, N. Kozlenkova, P. Kuznetsov, A. Vorobeva, S. Sudev, and O. Malafeeva. *Physica C*, 354:367–370, 2001.
- [75] L. E. Toth C. C. Huang, A. M. Goldman. *Physica B*, 108:1339–1340, 1981.
- [76] N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii, J.E. Medvedeva, and A.J. Freeman. Available from <cond-mat/0103157>.
- [77] M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, and D.J. Singh. *Phys. Rev. B*, 64:140509, 1973.
- [78] J. S. Slusky, N. Rogado, K. A. Regan, M.A. Hayward, P. Khalifah, T. He, K. Inumaru, S. M. Loureiro, M.K. Haas, H.W. Zandbergen, and R.J. Cava. *Nature*, 410:343–345, 2001.
- [79] J.Q. Li, L. Li, F.M. Liu, C. Dong, J.Y. Xiang, and Z.X. Zhao. Available from <cond-mat/0102320>, 2001.
- [80] Y. G. Zhao, X. P. Zhang, P. T. Qiao, H. T. Zhang, S.L. Jia, B.S. Cao, M. H. Zhu, Z. H. Han, X. L. Wang, and B. L. Gu. *Physica C*, 361:91–94, 2001.
- [81] M.R. Cimberle, M. Noval, P. Manfrinetti, and A. Palezona. *Supercond. Sci. Technol.*, 15:43, 2001.
- [82] S. Xu, Y. Moritomo, K. Kato, and A. Nakamura. *Journal of the physical Society of Japan*, 79:1889–1891, 2001.

- [83] N. Ogita, T. Kariya, K. Hiraoka, J. Nagamatsu, T. Murakami, J. Akimitsu, and H. Udagwa. Available from <cond-mat/106147>, 2001.
- [84] Y. Morimoto and S. Xu. Available from <cond-mat/104568>, 2001.
- [85] M. Kazakov, M. Angst, and J. Karpinski. Available from <cond-mat/103350>, 2001.
- [86] S. Kalavathi, A. Bharathi, S. Jemima Balaselvi, G.L.N. Reddy, V.S. Sastry, Y. Hariharan, and T.S. Radhakrishnan. *Solid State Phys.*, 44, 2001.
- [87] A. Bharathi, S. Jemima Balaselvi, S. Kalavathi, G.L.N. Reddy, V. Sankara Sastry, Y. Hariharan, and T.S. Radhakrishnan. *Physica C*, 370:211–218, 2002.
- [88] S. K. Kwon, S. J. Youn, K. S. Kim, and B. I. Min. *Cond-mat*, page 0106483, 2001.
- [89] P. P. Singh. *Cond-mat*, page 0104580, 2001.
- [90] A. S. Cooper, E. Corenzwit, L. D. Longinotti, B. T. Matthias, and W. H. Zachariasen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 67:313, 1970.
- [91] A. Yamamoto, C. Takao, T. Masui, M. Izumi, and S. Tajima. *Physica C*, 383:197–206, 2002.
- [92] H. Kotegawa, K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Muranaka, N. Nakagawa, and H. Takagiwa. *Physica C*, 378:381–382, 2002.
- [93] L. Leyarovska and E. Leyarovski. *Journal of the Less-Common Metals*, 67:249–255, 1979.
- [94] D. Kaczorowski, A. J. Zaleski, O. J. Zogal, and J. Klamu. *Cond-Mat/010357*, 2001.
- [95] V. A. Gasparov, N. S. Sidorov, I. I. Zverkova, and M. P. Kulakov. *Jetp Letters*, 73:532–535, 2001.
- [96] H. Rosner, W. E. Pickett, and S. L. Drechsler *et al.* *Cond-Mat*, page 0106092, 2001.
- [97] Z. Fisk, A.C. Lawson, B.T. Matthias, and E. Corenzwit. *Phys. Lett. A*, 37:251, 1971.

- [98] Vitaly Gasparov, Ilya Sheikin, and Shigeki Otani. *Physica C*, 460-462:623–625, 2007.
- [99] A.S. Pereira, C.A. Perottoni, J.A.H. da Jornada, J.M. Leger, and J. Haines. *J. Phys. Cond. Mat.*, 14:10615, 2002.
- [100] F. N. Islam and A. K. M. A. Islam. *Physica C*, 426-431:464–468, 2005.
- [101] V. A. Gasparov, N. S. Sidorov, and I. I. Zverkova. *Physical Review B*, 73:094510, 2006.
- [102] L. E. Muzzy, M. Avdeev, G. Lawes, M. K. Haas, H. W. Zandbergen, A. P. Ramirez, J. D. Jorgensen, and R. J. Cava. *Physica C*, 153:382, 2002.
- [103] I. Felner. *Physica C*, 353:11–13, 2001.
- [104] D. P. Young *et al.* *Physical Review B*, 65:518–529, 2002.
- [105] S. T. Renosto, H. Consoine, C. A. M. dos Santos, J. Albino Aguiar, Soon-Gil Jung, J. Vanacken, V. V. Moshchalkov, Z. Fisk, and A. J. S. Machado. *Physical Review B*, 87:174502, 2013.
- [106] Disponível em: <http://www1.asminternational.org/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=981019>. Acesso em: 04 Nov. 2013.
- [107] W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90:1347–1364, 2007.
- [108] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu. *J. Mater. Chem.*, 12:1475, 2002.
- [109] C. R. Wiebe, J. S. Gardner, S. J. Kim, G. M. Luke, A. S. Wills, B. D. Gaulin, J. E. Greedan, I. Swainson, Y. Qiu, and C. Y. Jones. *Phys. Rev. Lett.*, 93:076403, 2004.
- [110] C. Bansal, H. Kawanaka, H. Bando, and Y. Nishihara. *Phys. Rev. B*, 66:052406, 2002.
- [111] J. S. Gardner, A. L. Cornelius, L. J. Chang, M. Prager, Th. Bruckel, and G. Ehlers. *J. Phys. Condens. Matter*, 17:7089, 2005.
- [112] A. T. Matveev, A. N. Maljuk, A. Kulakov, C. T. Lin, and H. U. Habermeier. *Physica C: Superconductivity*, 407:139, 2004.

- [113] J.E. Greedan, M. Sato, Naushad Ali, and W.R. Datars. *Journal of Solid State Chemistry*, 68:300, 1987.
- [114] W. D. J. Callister. *Ciência e engenharia de materiais*. LTC, 2002.
- [115] C. O. PAIVA-SANTOS. *Aplicações do Método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlet-Madsen*. Instituto de Química, UNESP, 2009.
- [116] Portal da pesquisa. Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>>. Acesso em: 09 mar. 2010.
- [117] A. C. Larson and V. R. B. Dreele. *General structure analysis system (GSAS)*. Los Alamos, National Laboratory, 2004.
- [118] A. M. Maliska. Apostila: Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. Disponível em:<http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm>. Acesso em: 09 mar. 2010.
- [119] *Manual do MPMS-5S, Quantum Desing, Magnetic Property Measurement System, San Diego Edition*, 1990. CA 92121.
- [120] S. Foner. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volumeter (invited). *Journal of Applied Physics*, 79:4740, 1996.
- [121] Angelo Fernando Padilha. *Materiais de Engenharia, Microestrutura e Propriedades*. Hemus Livraria, Distribuidora e Editora S.A.
- [122] C. Kittel. *Introdução à física do estado sólido*. LTC, Rio de Janeiro, 2006, 8º Edição.
- [123] A. R. West. *Solid State Chemistry and Its Applications*. 1984.
- [124] A. R. Denton and N. W. Ashcroft. Vegard's law. *Phys. Rev. A*, 43:3161, 1991.
- [125] M. Pirzada, R. W. Grimes, L. M., J. F. Maguire, and K. E. Sickafus. *Solid State Ionics*, 140:201, 2001.

- [126] C. R. Stanek and R. W. Grimes. *Journal of the American Ceramic Society*, 85:2139, 2002.
- [127] Y. Tabira, R. L. Withers, L. M., and R. W. Grimes. *Journal of Solid State Chemistry*, 153:16, 2000.
- [128] A. P. Ramirez. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 24:453, 1994.
- [129] Charles P. Poole Jr., Horacio A. Farach, Richard J. Creswick, and Ruslan Prozorov. *Superconductivity*. Second Edition, Aug 9, 2007.
- [130] S. L. Li, H. H. Wen, Z. W. Zhao, Y.M. Ni, Z. A. Ren, G. C. Che, H. P. Yang, Z. Y. Liu, and Z. X. Zhao. *Phys. Rev. B*, 64:094522, 2001.
- [131] I. N. Askerzade, A. Gencer, N. Guclu, and A. Kiliç. *Supercond. Sci. Technol.*, 15:L17–L20, 2002.
- [132] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov, and L. L. Boyer. *Phys. Rev. Lett.*, 86:4656, 2001.
- [133] Y. Kong, O. V. Dolgov, O. Jepsen, and O. K. Andersen. *Phys. Rev. B*, 64:020501, 2001.
- [134] A. G. Joshi, C. G. S. Pillaiand, P. Raj, and Malik S K. *Solid State Commun.*, 118:445, 2001.
- [135] Cristina Buzea and Tsutomu Yamashita. *Supercond. Sci. Technol.*, 14:R115–R146, 2001.
- [136] N . R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg. *Physical Review*, 147:295–302, 1966.
- [137] M. Mudgel, V. P. S. Awana, H. Kishan, I. Felner, G. A. Alvarez, and G. L. Bhalla. *J. Appl. Phys.*, 105:07E313, 2009.
- [138] M.D.R. Marques, F. S. Portela, A. A. M. Oliveira, Petrucio Barrozo, N. O. Moreno, P. C. A. Brito, and J. Albino Aguiar. *PhysicaB*, 2012, doi:10.1016/j.physb.2011.12.037.

- [139] M.D.R. Marques, F. S. Portela, Petrucio Barrozo, and J. Albino Aguiar. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2012, DOI:10.1007/s10948-012-1444-1.
- [140] L. M. S. Alves, C. A. M. dos Santos, S. S. Benaion, A. J. S. Machado, B. S. de Lima, J. J. Neumeier, M. D. R. Marques, J. Albino Aguiar, R. J. O. Mossaneck, and M. Abbate. *Journal of Applied Physics*, 112:073923, 2012.
- [141] J.D. Lee. *Química inorgânica não tão concisa*. Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 2003, tradução da 5ª edição inglesa.
- [142] S. M. Rezende. *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*. Ed. Universitária da UFPE, 1996.
- [143] R. Eisberg and R. Resnick. *Física quântica de átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Eisevier, 1979, 23º reimpressão.
- [144] P. A. Joy, Y. B. Kholam, and S. K. Date. *Physical Review B*, 62:8608, 2000.
- [145] H. Kamerlingh Onnes. *Leiden, Comm.*, 120, 1911.
- [146] W. Meissner e R. Ochsenfeld. *Naturwissenschaften*, 21:787, 1933.
- [147] F. e H. London. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 71:149, 1935.
- [148] V. L. Ginzburg e L. D. Landau. *J. Exptl. Theoret. Phys.*, 20:1064, 1950.
- [149] L. N. Cooper e J. R. Schrieffer J. Bardeen. *Phys. Rev.*, 108:1175, 1957.
- [150] A. A. Abrikosov. *Sov. Phys. JETP*, 5:1174, 1957.
- [151] J. G. Bednorz e K. A. Müller. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64:189–193, 1986.
- [152] R. P. Huebener. *Magnetic Flux Structures in Superconductors*. Springer, 1979.
- [153] D. Saint-James e G. Sarma. *Type II Superconductivity*. Pergamon Press, 1969.
- [154] R. D. Parks. *Superconductivity (In Two Volumes)*. Marcel Dekker, 1969.

- [155] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw Hill, Inc. New York, 1996.
- [156] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado. *Microscopia Eletrônica de varredura, aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*, porto alegre: edipucrs edition, 2007.
- [157] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker. *Fundamentos de Física*. LTC, 2003.
- [158] D. Harada and Y. Hinatsu. *Journal of Solid State Chemistry*, 164:163, 2002.
- [159] Y. Liu, R. L. Withers, T.R. Welberry, H. Wang, and H. Du. *Journal of Solid State Chemistry*, 179:2141, 2006.
- [160] Z. Liu, J. Ouyang, and Y. Zhou. *Journal of Alloys and Compounds*, 472:319, 2009.
- [161] Licia Minervini, Robin W. Grimes, Kurt E. Sickafus, and C. Randall. Disorder in pyrochlore oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 83:1873, 2000.
- [162] K. J. Moreno, M. A. Guevara-Liceaga, A. F. Fuentes, J. García-Barriocanal, C. León, and J. Santamaría. *Journal of Solid State Chemistry*, 179:928, 2006.
- [163] K. R. Whittle, L. M. D. Cranswick, S. A.T. Redfern, I. P. Swainson, and G. R. Lumpkin. *Journal of Solid State Chemistry*, 182:442, 2009.
- [164] N. Taira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, A. Tobo, and K. Ohoyama. *Journal of Solid State Chemistry*, 176:165, 2003.
- [165] C. Wan, Z. Qu, A. Du, and W. Pan. *Acta Materialia*, 57:4782, 2009.
- [166] R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, M. M. Gospodinov, V. Skumryev, V. N. Popov, B. Lorenz, R. L. Meng, A. P. Litvinchuk, and M. N. Iliev. *Physical Review B*, 62:12235, 2000.
- [167] P. Khalifah, R. W. Erwin, J. W. Lynn, Q. Huang, B. Batlogg, and R. J. Cava. *Physical Review B*, 60:9573, 1999.
- [168] I. N. Askerzade, A. Gencer, and N. Guclu. *Supercond. Sci. Technol.*, 15:L13–L16, 2002.

- [169] A. A. Abrikosov. *Fundamentals of the Theory of Metals*. Amsterdam: North-Holland, 1988.