

**Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da  
UNICAMP para a obtenção do título de Doutor em Ciências.**

**Estudo do efeito da substituição química nas propriedades de compostos  
intermetálicos de Yb e U**

**Aluno: Daniel Rojas Pupo**

**Orientador: Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra**

**Setembro de 2002**

**"Este exemplar corresponde à redação final da tese de Doutorado defendida pelo aluno e  
aprovada pela comissão julgadora"**

15 de Outubro de 2002



UNIDADE	IFGW
Nº CHAMADA	T/UNICAMP R638e
V	EX
TOMBO BC/	51770
PROC.	16-837-02
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	RB 11,00
DATA	10-12-02
Nº CPD	

IF/1366

CM00176260-3

BIBID. - 275759

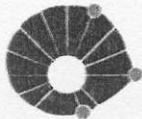
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

R638e

Rojas Pupo, Daniel  
Estudo do efeito da substituição química nas propriedades de compostos intermetálicos de Yb e U / Daniel Rojas Pupo. -- Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador: Flávio César Guimarães Gandra.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Kondo, Efeito. 2. Vidros de spin. I. Gandra, Flávio César Guimarães. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
- III. Título.



UNICAMP

**PÓS**  
GRADUAÇÃO

**Instituto  
de Física  
Gleb Wataghin**

C.P. 6165

CEP: 13083-970

Tel. (19) 788-5305

e-mail: secpos@ifi.unicamp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE DANIEL ROJAS PUPO – RA 963690 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 27/09/2002.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra (Orientador do Candidato) – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Sérgio Gama – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Hortêncio Alves Borges – PUC/RJ

Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim – IF/USP

200257507

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer, em especial, ao professor Flávio César Guimarães Gandra, pela dedicação e eficiência com que me orientou ao longo destes anos e sua contribuição a minha formação científica.

Ao professor Antonio Medina Neto pela ajuda nas medidas experimentais, discussões e sugestões.

Ao professor Lisandro Pavie Cardoso e Alfredo pela análise de difração de raios-x das amostras e as valiosas discussões.

À Dra. Larisa Shlyk pelas sugestões na preparação de compostos de Yb e análise de dados.

Aos meus colegas que trabalham, ou trabalharam no Grupo de Metais e ligas, Vinicius, Luzeli, Alberto, Edgard, Marilia e Carlos Moura.

À meus familiares pelo apoio e incentivo a tornar este sonho realidade.

À Reynaldo, José, Estelia, Nilo, Aléxis, Juan, Miriam, Maria Inez e Carmen pela amizade e incentivo.

Aos meus colegas e amigos do IFGW e da UNICAMP.

À todos que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com suporte financeiro da FAPESP, FAEP-UNICAMP, CNPq e CAPES através de projetos de pesquisa e concessão de bolsas.

## Resumo

Neste trabalho foi realizado um estudo do efeito da substituição química nas propriedades de compostos intermetálicos de Yb e U através das séries de compostos  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$ ,  $YbNi_{1-x}Cu_xAl$ ,  $YbInNi_{4-x}Cu_x$ ,  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$ ,  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ ,  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$  e  $Y_{1-x}U_xGe_2$ . Os resultados de medidas de resistividade, calor específico e magnetização mostraram que, com a substituição química, temos modificações no estado fundamental do sistema, devido a mudanças no parâmetro de troca (J).

Utilizando os resultados das séries de compostos  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$  e  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$  mostramos que a temperatura de Kondo do material diminui para sistemas magnéticos quando a diluição provoca expansão de volume mas aumenta no caso de sistemas não magnéticos. Mostramos ainda que com a substituição no sítio do elemento de transição (séries  $YbNi_{1-x}Cu_xAl$  e  $YbInNi_{4-x}Cu_x$ ) há influencia de mudanças na estrutura de banda sobre o comportamento de  $T_K$ . Com o estudo das séries  $YbInNi_{4-x}Cu_x$  e  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$  concluímos sobre um esquema de níveis de campo cristalino para o sistema  $YbInNi_4$  formado por um dubleto- dubleto-quarteto, esperando assim, contribuir para a solução da controvérsia existente na literatura a este respeito.

O efeito da substituição do Ge no composto ferromagnético  $UGe_2$  nas séries  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$  e  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ , mostrou mudanças nas propriedades magnéticas do sistema. Evidências de formação do estado Vidro de Spin foi encontrada para as diluições com Ni. Assim, concluímos que a competição entre ordenamento ferro e antiferromagnético poderia ser uma condição necessária, mas não suficiente para a formação do estado de VS, e que outros efeitos, como a mudança na hibridização 5f-s,d ou a formação de fases intermediárias, deveriam ser levados em consideração. A substituição no sítio da terra rara (U) por um elemento metálico como o Y ( $Y_{1-x}U_xGe_2$ ), mostrou também mudanças nas propriedades magnéticas, e comportamentos característicos de sistemas NLF, na vizinhança do ponto onde as transições magnéticas vão para zero (PCQ).

## Abstract

In the present work we studied the effect of the chemical substitution on the properties of Yb and U systems through the series  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$ ,  $YbNi_{1-x}Cu_xAl$ ,  $YbInNi_{4-x}Cu_x$ ,  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$ ,  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ ,  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$  e  $Y_{1-x}U_xGe_2$ . The results of resistivity, specific heat and magnetization showed that the chemical substitution leads to modification on the ground state of the system due to changes of the exchange parameter J.

Using the results for the series  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$  and  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$  we showed that the Kondo temperature decreases for the magnetic systems when the dilution process induces expansion of the volume, but increases for the case of non magnetic systems. Furthermore, substitutions of the transition metal showed a possible influence of changes in band structure on the behavior of  $T_K$ .

The study of the series  $YbInNi_{4-x}Cu_x$  e  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$  revealed a doublet-doublet-quartet crystal field level scheme for the  $YbInNi_4$ , and hopefully this result will contribute to clarify the existing controversy about this matter.

The chemical substitution effect of Ge in the ferromagnetic compound  $UGe_2$  has been studied with the series  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$  and  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ , showing changes of the magnetic properties with dilution. Evidences for a Spin Glass (SG) state was found for the Ni alloying, and from this we concluded that the competition between ferromagnetic and antiferromagnetic ordering is a necessary but not sufficiently condition for the SG. Also others effects, as changes on the hybridization and crystallization of different phases with Ni dilution should be taken into account. The substitution of (U) by Y in the series  $Y_{1-x}U_xGe_2$  leads to a different magnetic state with non Fermi liquid characteristics near to the QCP.

## Lista de abreviações usadas nesta tese.

AFM	Antiferromagnetismo	NLF	Não líquido de Fermi
CW	Curie-Weiss	PCQ	Ponto crítico quântico
CC	Campo cristalino	RKKY	Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida
J	Constante de Acoplamento dos elétrons de condução com os elétrons (4f) 5f	VS	Vidro de spin
FM	Ferromagnetismo	$T_K$	Temperatura de Kondo
EC	Esfriamento com campo	$T_C$	Temperatura de Curie
LF	Líquido de Fermi	$T_N$	Temperatura de Neel
FP	Férmion pesado	ECZ	Esfriamento em campo zero
SKC	Sistema Kondo Concentrado	$n_f$	Densidade de estados
$T_{Cr}$	Temperatura Critica (Supercondutividade)	$T_{SKC}$	Temperatura característica para SKC
$T_f$	Temperatura de congelamento para sistemas de VS	k	Constante de Boltzman
$N_A$	Número de Avogadro	R	Constante Universal dos gases
ESR	Electron Spin Resonance	W	Escala de energia (CC)

# SUMÁRIO

<b>Resumo</b> .....	I
<b>Abstract</b> .....	II
<b>Lista de abreviações</b> .....	III
<b>Introdução</b> .....	1
<b>I-Aspectos teóricos</b> .....	5
<b>I.1-Campo cristalino.(CC)</b> .....	5
I.1.1-O Hamiltoniano do CC.....	5
I.1.2-Contribuição do CC nas propriedades macroscópicas.....	7
<b>I.2-Comportamento não líquido de Fermi (NLF) em férmions pesados</b> .....	11
<b>I.3-Anisotropia em sistemas magnéticos e estado de vidro de spin (Spin-glass)</b> .....	15
<b>Referências</b> .....	19
<b>II-Técnicas experimentais</b> .....	21
II.1- Difração de raios-X.....	21
II.2- Resistividade.....	21
II.3-Calor específico .....	21
II.4- Magnetização .....	22
<b>Referências</b> .....	23
<b>III-Campo cristalino e efeito Kondo em compostos de Yb</b> .....	25
<b>Introdução</b> .....	25
<b>III.1-Estudo do comportamento de <math>T_K</math> no sistema <math>Y_{1-x}Yb_xCuAl</math></b> .....	29
III.1.1-Preparação e caracterização das amostras .....	29
III.1.2-Medidas de resistividade .....	31
III.1.3-Medidas de Calor específico.....	33
III.1.4-Magnetização .....	37
Discussão .....	39
<b>III.2-Propriedades magnéticas e de transporte da série <math>YbNi_{1-x}Cu_xAl</math></b> .....	41
III.2.1-Preparação e caracterização das amostras .....	41
III.2.2-Resistividade.....	42
III.2.3-Calor específico.....	44
III.2.4-Magnetização .....	46
Discussão .....	48
<b>III.3-Propriedades magnéticas e de transporte do sistema <math>YbInNi_{4-x}Cu_x</math></b> .....	51
III.3.1- Preparação das amostras e caracterização por raios-x.....	51

III.3.2- Resistividade .....	53
III.3.3- Calor específico.....	55
III.3.4- Magnetização .....	58
Discussão .....	58
<b>III.4-Propriedades magnéticas e de transporte na série <math>Y_{1-x}Yb_xInNi_4</math>.....</b>	<b>63</b>
III.4.1-Preparação das amostras.....	63
III.4.2-Resistividade .....	63
III.4.3-Calor específico.....	66
III.4.4- Magnetização .....	68
Discussão .....	70
<b>III.5- Conclusões .....</b>	<b>73</b>
III.5.1-Temperatura de Kondo em sistemas de Yb.....	73
III.5.2- CC nos compostos $YbInNi_{4-x}Cu_x$ e $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$ .....	73
<b>Referências .....</b>	<b>75</b>
<b>IV-Efeito da substituição química no composto <math>UGe_2</math> .....</b>	<b>77</b>
<b>IV.1-Evolução das propriedades físicas na série <math>U(Ge_{1-x}M_x)_2</math> com <math>M=Sn</math> e <math>Ni</math>.....</b>	<b>79</b>
IV.1.1- Preparação das amostras e raios-x .....	79
IV.1.2- Resistividade.....	82
IV.1.3- Calor específico .....	83
IV.1.4- Magnetização .....	85
Discussão .....	93
<b>IV.2-Estudo do <math>Y_{1-x}U_xGe_2</math> na fronteira entre ferromagnetismo e supercondutividade....</b>	<b>97</b>
IV.2.1- Preparação de amostras e raios-x.....	97
IV.2.2-Resistividade.....	99
IV.2.3-Calor específico .....	102
IV.2.4-Magnetização .....	103
Discussão .....	106
<b>IV.3-Conclusões .....</b>	<b>109</b>
IV.3.1-Estudo da série $U(Ge_{1-x}M_x)_2$ com $M=Sn, Ni$ .....	109
IV.3.2- Mudanças nas propriedades físicas na série $Y_{1-x}U_xGe_2$ .....	109
<b>Referências .....</b>	<b>110</b>
<b>V-Conclusões Gerais e Perspectivas.....</b>	<b>111</b>

## Introdução

Compostos tipo férmions pesados (FP) tem sido objeto de longos estudos devido às suas propriedades em baixas temperaturas. A forte hibridização entre os elétrons 4f (5f) e os elétrons da banda de condução tem uma importância fundamental nestas propriedades, pois a competição entre a interação intra-sítio do efeito Kondo, caracterizado pela temperatura ( $T_K \propto \exp(-1/|Jn_f|)$ ) e intersítio tipo RKKY caracterizada pela temperatura ( $T_R \propto n_f J^2$ ), depende fortemente do produto  $n_f J$  e, conseqüentemente, determina o estado fundamental do sistema [1]. O resultado desta competição em função da mudança do produto  $n_f J$  é resumida no diagrama de Doniach [1] (ver discussão no capítulo I). Muitos estudos em compostos de Ce, Yb e U dão suporte às dependências das temperaturas características postuladas neste diagrama [1]. Particularmente medidas de calor específico e resistividade sob pressão em compostos de Ce e U indicam um aumento do  $T_K$  [2]. Por outro lado, para compostos de Yb foi observado um comportamento do  $T_K$  oposto a este [1]. Tal situação pode ser explicada a partir das configurações eletrônicas: para o  $Ce^{3+}$  ( $4f^1$ ) a contração do volume favorece o estado  $4f^0$  não magnético; já para o Yb com valência efetiva entre 2+ e 3+, correspondente a uma ocupação maior que  $4f^{13}$ , a aplicação de pressão favorece o estado magnético  $4f^{13}$ . Por esse motivo é esperado um comportamento diferente em compostos de Ce (U) e Yb. É interessante destacar que no caso dos compostos de Yb, a maioria dos experimentos foi realizada em sistemas não magnéticos, geralmente SKC com altos valores de  $T_K$ , ou em sistemas de valência intermediária. Recentemente, em estudos de substituição química em alguns compostos magnéticos de Yb, como o  $YbCu_3Al_2$  e o  $YbAuCu_4$ ,  $T_K$  tem apresentado um comportamento diferente do esperado, com tendência característica de compostos de Ce [3,4]. Isto sugere que outros estudos do comportamento de  $T_K$  em compostos de Yb são necessários.

O produto  $Jn_f$  é muito sensível às mudanças de volume da célula unitária [5] e, neste sentido, a substituição química é muito eficiente para promover mudanças de volume, mostrando-se uma ferramenta muito importante para modificar, de forma controlada, o produto  $Jn_f$ . Muitas vezes experimentos sob pressão são complicados para se realizar. Portanto, a substituição química constitui uma alternativa à aplicação de pressão externa para o estudo de diferentes sistemas de Yb, Ce e U.

Na última década outros fenômenos também têm sido estudados mediante a substituição química, tais como a coexistência de supercondutividade e magnetismo [6] e comportamento não líquido de Fermi em férmions pesados (NLF) [7], na região onde a temperatura de ordenamento cai a zero. Estes fenômenos são de grande interesse devido à possível existência de um mecanismo não convencional de formação de pares de Cooper mediados por flutuações de spin, diferente da teoria BCS, a qual tem como base a formação de pares de Cooper devido à interação dos elétrons de condução com os fônons da rede [8].

O comportamento NLF também pode ocorrer na vizinhança de uma transição tipo “Spin Glass” ou VS. Materiais que apresentam transição tipo de VS tem sido muito estudados desde o início da década de 1970. Muitas publicações foram feitas no sentido de explicar o comportamento deste tipo de compostos, as quais deram a base para o desenvolvimento de outras áreas como: redes neurais, biomoléculas, vidros supercondutores, otimização de computadores etc [9]

A observação de diferentes comportamentos para a temperatura de Kondo e a mudança nas propriedades físicas dos sistemas estudados com a diluição química constituem os principais objetos de estudo nesta tese. Assim, esperamos que os resultados que serão mostrados ao longo da mesma possam auxiliar em futuros trabalhos com vistas a uma melhor compreensão do processo que propicia aumento ou diminuição da temperatura de Kondo e uma avaliação da influência do CC em sistemas de Yb, e também para um melhor conhecimento de sistemas de urânio. Alguns resultados obtidos são analisados usando modelos recentes encontrados na literatura [10-14] levando em consideração que os mesmos ainda não são definitivos.

A apresentação destes resultados, assim também como tópicos adicionais de teoria e técnicas experimentais são apresentados na forma de capítulos.

No capítulo I são expostos os fundamentos sobre a teoria do campo cristalino e sua influência nas propriedades magnéticas e de transporte, mostrando alguns detalhes dos cálculos da susceptibilidade magnética. Fazemos ainda um comentário breve de alguns modelos encontrados na literatura [10-14] do comportamento NLF, encontrado em alguns compostos tipo FP. Na parte final falaremos sobre a anisotropia encontrada em alguns sistemas de Cério (Ce) e Urânio (U) e sucintamente, sobre a formação do estado magnético tipo VS.

As técnicas de medidas usadas neste trabalho tais como resistividade elétrica, calor específico e magnetização são descritas de forma breve no capítulo II.

Certos problemas que são de grande controvérsia, como o comportamento da temperatura de Kondo e o esquema de níveis de CC em compostos de Yb, são abordados no capítulo III com o estudo de vários destes sistemas de Yb, como por exemplo, o YbCuAl. Este sistema é classificado como sistema Kondo concentrado (SKC) com temperatura de Kondo  $T_K=66\text{K}$  [2]. O efeito de diluição química neste composto será apresentado através do estudo da série  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$  visando observar o efeito de expansão do volume sobre  $T_K$ . Além disso, estudaremos o efeito de alterarmos o metal de transição nas propriedades físicas deste sistema através da série de compostos  $YbNi_{1-x}Cu_xAl$ .

O sistema  $YbInNi_4$  apresenta um ordenamento ferromagnético em baixas temperaturas ( $T_C\approx 3\text{K}$ ), o que não é muito comum para os compostos de Yb, de forma que a interação RKKY é dominante neste composto. Por outro lado, o  $YbInCu_4$  tem uma transição isoestrutural de valência à pressão normal entre 40K e 70K, dependendo da forma de preparação da amostra, sendo o efeito Kondo dominante neste sistema. A controvérsia no esquema de níveis de CC e as diferentes características das interações dominantes em ambos os compostos motivaram o estudo das propriedades físicas na série  $YbInNi_{4-x}Cu_x$ , onde observaremos a influência da substituição química no estado fundamental do sistema. Em adição, estudamos no sistema  $YbInNi_4$  o efeito de substituição da terra rara (Yb) por um elemento metálico (Y) com o estudo da série  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$  através de medidas de resistividade, calor específico e magnetização.

No capítulo IV são mostrados os efeitos da diluição com Sn e Ni substituindo o Ge nas propriedades físicas do  $UGe_2$ , composto que apresenta ordenamento ferromagnético em  $T_C=52\text{K}$  e no qual foi encontrada supercondutividade em experimentos sob pressão (ver capítulo IV). Também é discutida a possível formação do estado de VS como resultado da competição entre ordenamento ferro e antiferromagnético. Por último, fazemos outro tipo de substituição: o da terra rara (U) pelo elemento metálico Y ( $Y_{1-x}U_xGe_2$ ), que estudamos através de medidas de resistividade, calor específico e magnetização.

**Referências**

- 1-S.Doniach, *Physica B* 91, 231 (1977)
- 2-J.D.Thompson and J.M.Lawrence, *Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earths* 19, 383 (1994)
- 3- D.P.Rojas, A.N. Medina, F.G.Gandra, A.A.Coelho and L.P.Cardoso, *Phys. Rev. B* 63, 5114 (2001)
- 4- K. Yoshimura et al, *J. Alloys Compounds* 317, 465 (2001)
- 5- M. Lavagna, C.Lacroix and M.Cryo, *J. Phys. F* 13, 1007 (1983)
- 6- C. Geibel et al, *Z. Phys. B* 84, 1 (1991)
- 7-M.B.Maple et al, *J. Low Temp. Phys.* 99 (3/4), 223 (1995)
- 8-M.Jourdan, M. Huth and H. Adrian, *Nature* 398, 47 (1999)
- 9-J.A.Mydosh, *J. Magn. Magn. Mater.* 157/158, 606 (1996)
- 10-A.M.Sengupta and A Georges, *Phys. Rev. B* 52, 10295 (1995)
- 11-E.Miranda, V.Dobrosavljevic and G.Kotliar, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 9871 (1996)
- 12-D.L.Cox and M.Jarrel, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 9825 (1996)
- 13-A.H.Castro Neto, G.Castilla and B.A.Jones, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3531 (1998)
- 14-G.R.Stewart, *Rev. Mod. Phys.* 73, 797 (2001)

## I-Aspectos teóricos

### I.1- Campo cristalino.(CC)

#### I.1.1- O Hamiltoniano do CC ( $H_{CC}$ )

Os sistemas metálicos que são de nosso interesse podem ser representados como um íon de terra rara diluída numa matriz metálica. O potencial eletrostático gerado pelos íons da rede é definido como CC. A teoria do CC é baseada em duas hipóteses fundamentais: os elétrons de valência são suficientemente localizados no íon, o que permite tratar o CC como uma perturbação à configuração eletrônica do íon livre e os efeitos da vizinhança são puramente eletrostáticos, o que pode ser representado em termos de um potencial  $V$  tipo de Coulomb, que depende da distancia da terra rara aos íons da rede:

$$H_{CC} = -e \sum_{i=1}^n V(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (I.1.1)$$

Sob ação desta interação eletrostática com os íons da rede, a degenerescência do estado fundamental do íon de terra rara com momento angular total  $J$  é removida, aparecendo um número determinado de estados, os quais são chamados de estados de CC. Isto é possível, já que nos íons de terras raras 4f (5f), existe uma blindagem dos elétrons desemparelhados das camadas 5s,p (6s,p) e, como consequência, a energia da interação spin-órbita é maior que a do CC [1].

O potencial de interação dado pela expressão I.1.1 pode ser escrito também através dos chamados harmônicos tesserais  $Z(\theta, \varphi)$  [1] mas, nesta forma, os cálculos dos elementos de matriz do hamiltoniano ( $H_{CC}$ ) é muito complicado para um sistema de muitos elétrons. De fato, o multiplete degenerado que abre sob ação do CC é em geral uma combinação de determinantes de Slater. Neste sentido é mais conveniente operar no subespaço de autofunções  $|SLM_s M_L\rangle$  ou  $|SLJM\rangle$ . Assim, o método dos operadores equivalentes introduzido por Stevens [1] permite calcular de forma mais simples os elementos de matriz entre os diferentes estados do Hamiltoniano do CC. Este método baseado no teorema de Wigner-Eckcart [2], permite que a expansão do potencial do CC em coordenadas cartesianas ou esféricas possa ser substituída por

componentes correspondentes dos operadores  $L$  e  $J$ . Como resultado final, o  $H_{CC}$  pode ser expresso de forma simplificada como é dado na expressão I.1.2:

$$H_{CC} = \sum_{l=2}^{2l'} \sum_{m=-l}^l B_l^m O_l^m \quad (\text{I.1.2})$$

onde  $B_l^m$  os parâmetros do CC e  $O_l^m$  são os operadores equivalentes de Stevens, que por sua vez são expressos através dos operadores  $J, J_z, J_+$  e  $J_-$  [1]. Por exemplo,  $O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$ .

No caso da simetria hexagonal o hamiltoniano é dado na forma [3]:

$$H_{cc}^{Hex} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (\text{I.1.3})$$

Para os cálculos de susceptibilidade magnética a serem mostrados na seção I.1.2, podemos escrever esta expressão através de parâmetros  $X$  e  $Y$ , os quais levam em consideração os termos de quarta e de sexta ordem para  $X$ , e de segunda ordem, respectivamente para  $Y$  [4]:

$$H_{cc}^{Hex} = W \{ Y O_2^0 + (1 - |Y|) [ X O_4^0 + (1 - |X|) O_6^0 ] \} \quad (\text{I.1.4})$$

Para o caso de simetria cúbica o Hamiltoniano fica:

$$H_{cc}^{Cub} = B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21O_6^4) \quad (\text{I.1.5})$$

Na forma parametrizada, conforme Lea, Leask e Wolf [5] temos:

$$H_{cc}^{Cub} = W \left[ X \frac{O_4}{F(4)} + (1 - |X|) \frac{O_6}{F(6)} \right] \quad (\text{I.1.6})$$

com  $-1 \leq X \leq 1$ ,  $F(4)$  e  $F(6)$  são fatores numéricos e  $W$  é um fator de escala de energia. Aqui também foram definidos novos operadores:

$$O_4 = O_4^0 + 5O_4^4 \quad \text{e} \quad O_6 = O_6^0 - 21O_6^4 \quad (\text{I.1.7})$$

Para o  $\text{Yb}^{3+}$  em simetria cúbica ( $F(4)=60$   $F(6)=1260$ ), o estado degenerado  $2J+1$  abre em dois estados dubletos e um quarteto dados a seguir [5]:

$$\begin{aligned}
 |\Gamma_6\rangle &= 0,6455|\pm 7/2\rangle + 0,7638|\mu 1/2\rangle \\
 |\Gamma_7\rangle &= 0,8660|\pm 5/2\rangle - 0,7638|\mu 3/2\rangle \\
 |\Gamma_{8a}\rangle &= 0,7638|\pm 7/2\rangle - 0,6455|\mu 1/2\rangle \\
 |\Gamma_{8b}\rangle &= 0,5000|\pm 5/2\rangle + 0,8660|\mu 3/2\rangle
 \end{aligned}
 \tag{I.1.8}$$

As energias são dependentes do parâmetro  $X$  como é mostrado na figura I.1.1:

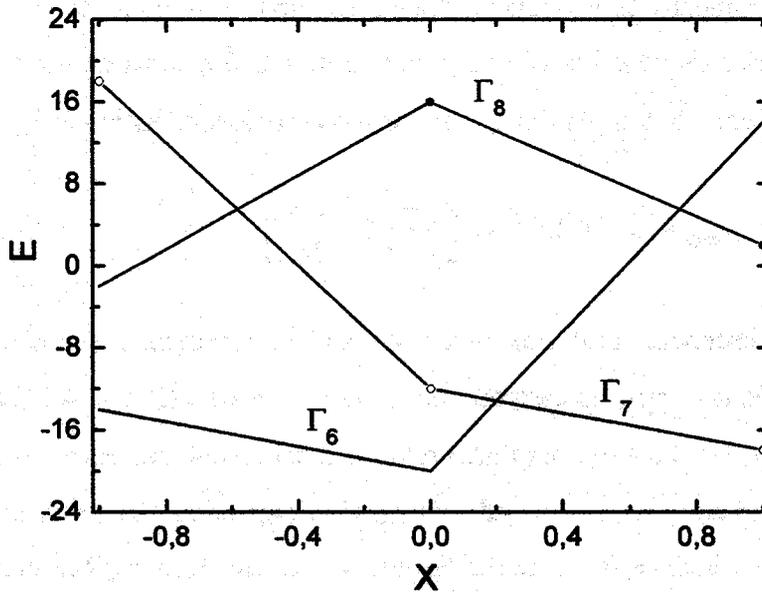


Fig. I.1.1- Esquema de níveis de CC para o  $\text{Yb}^{3+}$  em simetria cúbica.

Já para o  $\text{Yb}^{3+}$  em simetria hexagonal temos os dubletos e quarteto dados a seguir:

$$\begin{aligned}
 |\Gamma_7\rangle &= |\pm 1/2\rangle \\
 |\Gamma_9\rangle &= |\pm 3/2\rangle \\
 |\Gamma_{8a}\rangle &= a|\mu 5/2\rangle + b|\pm 7/2\rangle \\
 |\Gamma_{8b}\rangle &= b|\mu 7/2\rangle - a|\pm 5/2\rangle
 \end{aligned}
 \tag{I.1.9}$$

onde  $a$  e  $b$  são dependentes dos parâmetros  $X$  e  $Y$  pelo Hamiltoniano da equação I.1.4.

### I.1.2- Contribuição do CC às propriedades macroscópicas.

A mudança da população dos níveis de CC que ocorre como consequência da mudança da temperatura tem influência nas propriedades macroscópicas como a resistividade, calor específico e susceptibilidade magnética.

Na resistividade dos sistemas intermetálicos que são de nosso interesse, temos a presença do efeito Kondo juntamente com o CC. Para uma melhor visualização destes efeitos, é determinada a contribuição magnética ( $\rho_{mag}$ ), obtida de forma aproximada mediante a subtração da resistividade de um composto de referência. Assim, seguindo o modelo de Cornut e Coqblin [6], a contribuição magnética da resistividade na presença de CC é a soma de um termo de desordem de spin ( $\rho_{sd}$ ), independente da temperatura, e um termo com dependência  $-\ln T$ :

$$\rho_{mag} = \rho_{sd} + 2AJ^3 n_f \frac{\lambda_n^2 - 1}{2j + 1} \ln \left( \frac{k_B T}{D_n} \right) \quad (I.1.10)$$

onde  $\lambda_n$  é a degenerescência total dos níveis de CC termicamente acessíveis, e  $J(<0)$  é a constante de acoplamento entre os elétrons de condução e os elétrons 4f. Da relação anterior teríamos, por exemplo,  $\lambda_0=2$  e  $\lambda_1=4$  para uma relação dubleto-dubleto entre o estado fundamental e o primeiro nível excitado. Assim, quando os estados excitados são termicamente acessíveis, temos uma mudança na inclinação da resistividade, separando duas regiões com comportamento Kondo tipo  $-\ln T$ , e a razão de inclinação de alta e de baixa temperatura ( $C_{AT}/C_{BT}$ ) pode fornecer informação acerca do esquema de níveis, como já foi obtido em alguns trabalhos [5,7,8]. A contribuição do CC ao calor específico é discutida também com detalhes nas mesmas referências anteriores e, matematicamente, é expressa através de um termo tipo Schottky:

$$C_{Sch} = \frac{dE}{dT}, \quad E = \frac{N_A \sum_{i=0}^m E_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{i=0}^m g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (I.1.11)$$

onde  $E_i$  são as energias associadas aos diferentes níveis de CC e  $g_i$  as degenerescências dos respectivos níveis. Para o caso simples de dois níveis pode ser obtida a expressão I.1.12:

$$C_{Sch} = R \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{g_0}{g_1} \frac{e^{\frac{\Delta}{T}}}{(1 + (g_0/g_1)e^{\Delta/T})^2} \quad (I.1.12)$$

Na expressão anterior,  $\Delta=(E_1-E_0)/k$  é a separação entre os níveis. Na figura I.1.2 mostramos a  $C_{sch}$  da expressão I.1.12 em função das degenerescências para o caso de dois níveis:

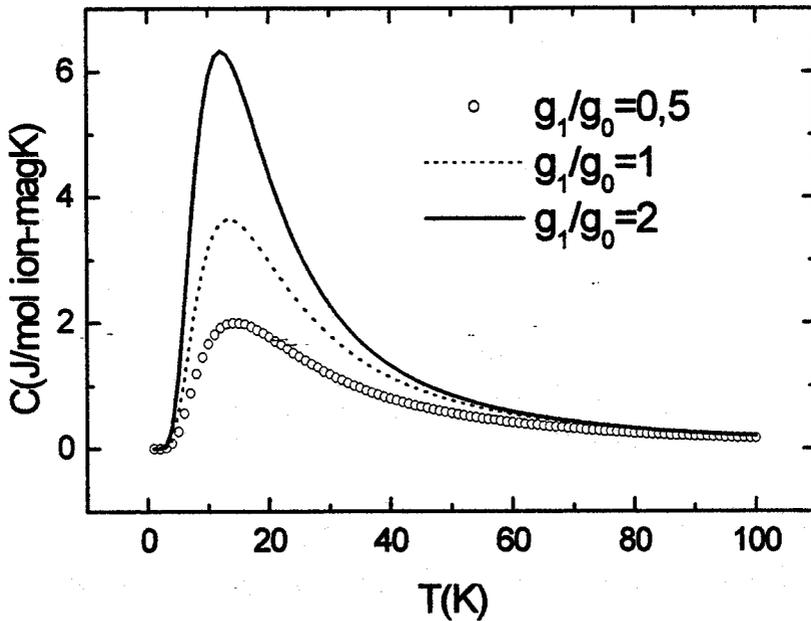


Fig I.1.2- Contribuição de CC tipo Schottky para o caso de dois níveis. ( $\Delta=32K$ ).

Nos limites de baixa e alta temperatura temos a partir da expressão I.1.12:

$$C_{Sch} = R \left( \frac{g_1}{g_0} \right) \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2 e^{-\Delta/T}, T \ll \Delta \quad C_{Sch} = R g_0 g_1 (g_0 + g_1)^{-2} \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2, T \gg \Delta \quad (I.1.13)$$

Para a determinação da contribuição do CC à susceptibilidade magnética consideramos a magnetização média definida como a média estatística entre a magnetização dos diferentes estados de energia  $E_n(H)$  [9]:

$$M(H, T) = \frac{\sum_n M_n(H) e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}} \quad (\text{I.1.14})$$

$$\text{onde } M_n = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n}{\partial H}$$

A equação anterior também é conhecida como fórmula de Van Vleck. Sendo a susceptibilidade magnética definida por mol de íons magnéticos na unidade de volume como:

$$\chi = N_A \frac{\partial M}{\partial H} \quad (\text{I.1.15})$$

e desenvolvendo I.1.15 a partir da equação I.1.14, temos que a susceptibilidade pode ser escrita como:

$$\chi = N_A \frac{\sum_n \left[ -\frac{\partial^2 E_n}{\partial H^2} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} + \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial E_n}{\partial H} \right)^2 e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \right]}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}} \quad (\text{I.1.16})$$

Ao aplicarmos um campo magnético para medir a susceptibilidade provocamos alterações no esquema de níveis devido à interação Zeeman ( $H_{Zeeman} = -\mu_B g_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}$ , sendo  $\mu_B$  o magneton de Bohr,  $g_J$  o fator de Landé,  $J$  o momento angular total do íon e  $H$  o campo magnético aplicado). Assim, considerando esta interação como uma perturbação ao CC ( $H_{CC}$ ) [1] pode-se determinar as energias  $E_n(H)$ . Inicialmente realizamos o cálculo para o caso do campo magnético  $H$  paralelo à direção do eixo  $z$ . Neste caso a interação Zeeman pode ser escrita da forma:

$$H_{Zeeman}^{\parallel} = -g_J \mu_B H J_z \quad (\text{I.1.17})$$

Fazendo o cálculo das energias em primeira ordem temos [2]:

$$E_n^1 = E_n^0 + \langle Jm | H_{Zeeman}^{\parallel} | Jm \rangle \quad (\text{I.1.18})$$

Tomando em consideração que,  $J_z | Jm \rangle = m | Jm \rangle$  podemos obter correções das energias até o termo de primeira ordem.

Os termos de segunda ordem são obtidos através da equação [2]:

$$E_n^2 = \sum_m \frac{\left| \langle Jm | H_{Zeeman}^{\parallel} | Jn \rangle \right|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (I.1.19)$$

Nesta equação devemos levar em conta os casos degenerados com a conseqüente indefinição do denominador, que ocorre em casos de cruzamento de níveis (por exemplo, em  $x=0,2$  e  $x=0,584$  no diagrama da figura I.1.1).

Considerando agora um campo magnético perpendicular ao eixo 'z', a interação Zeeman é expressa como:

$$H_{Zeeman}^{\perp} = -g_J \mu_B H J_x = -\frac{g_J \mu_B H}{2} (J_+ + J_-) \quad (I.1.20)$$

Levando em consideração a ação dos operadores  $J_+$  e  $J_-$  no estado  $|Jm\rangle$  [2]:

$$\begin{aligned} J_+ |Jm\rangle &= \sqrt{J(J+1) - m(m+1)} |J, m+1\rangle \\ J_- |Jm\rangle &= \sqrt{J(J+1) - m(m-1)} |J, m-1\rangle \end{aligned} \quad (I.1.21)$$

e usando as equações I.1.19 e I.1.20, podemos então determinar as correções em primeira e segunda ordem de energia também para o caso de  $H_{Zeeman}^{\perp}$ . Finalmente, tendo as expressões de  $E_n(H)$ , determinamos a susceptibilidade magnética com ajuda da equação I.1.16.

Devido às diferentes configurações de CC que podem ser obtidas em função dos diferentes parâmetros  $X$ ,  $Y$  e  $W$  (equações I.1.4 e I.1.6), resulta ser mais prático fazer os cálculos no computador através de um programa que permite obter a simulação dos dados de susceptibilidade usando os parâmetros  $X$ ,  $Y$  e  $W$ . No processo de simulação (ajuste) dos dados, é usado o valor médio entre aquelas correspondentes às direções paralela e perpendicular para materiais policristalinos, os quais apresentam simetria axial na estrutura cristalina:

$$\chi = \frac{1}{3} (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) \quad (I.1.22)$$

## I.2-Comportamento não líquido de Fermi (NLF) em férmions pesados.

A teoria de Líquido de Fermi de Landau, prevê a dependência em baixa temperatura da resistividade ( $\rho \sim AT^2$ ), calor específico ( $C = \gamma T + \beta T^3$ ) e susceptibilidade magnética ( $\chi = \text{constante}$ ) e

durante muito tempo, foi usada para caracterizar muitos sistemas metálicos. No entanto, na última década, um crescente número de materiais tem mostrado um comportamento diferente das previsões desta teoria: materiais tipo Hall fracionário, cerâmicas supercondutoras e magnéticos. O comportamento NLF em materiais magnéticos é de particular interesse pela sua presença em muitos sistemas na proximidade do ponto aonde a temperatura de ordenamento vai a zero, definido como ponto crítico quântico (PCQ). Este ponto pode ser atingido por substituição química, pressão ou campo magnético. Assim, estudos recentes revelaram a coexistência de supercondutividade e ferromagnetismo em  $UGe_2$  [10] e  $ZrZn_2$  [11] sob pressão na proximidade do PCQ. Foi encontrada também esta mesma coexistência a pressão normal no composto  $URhGe$  [12].

Vários modelos têm sido propostos para explicar o comportamento NLF, os quais podem ser agrupados em três grandes grupos: efeito Kondo multicanal [13] e efeito Kondo quadrupolar [14], proximidade ao PCQ e de desordem com a existência de singularidades de Griffiths-McCoy [15] ou distribuição nas temperaturas de Kondo  $T_K$  [16].

No modelo do efeito Kondo multicanal no caso de  $n > 2S$  ( $n$ - canais de elétrons de condução e  $S$  o momento da impureza) derivam-se as seguintes dependências para o comportamento NLF,

sendo para o caso geral  $n > 2$  :  $C/T, \chi \sim T^{\frac{4}{n+2}-1}$  e  $\rho \sim AT^{\frac{2}{2+n}}$ ; e para o caso particular  $n=2$ :

$$\begin{aligned} \chi(T) &\sim -\frac{1}{T_0} \ln \frac{T}{T_0} \\ \frac{C(T)}{T} &\sim -\left(\frac{R}{4T_0}\right) \ln\left(\frac{T}{b'T_0}\right) \\ \rho(T) &\sim 1 - a\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{I.2.1}$$

onde  $a, b'$  são constantes e  $T_0$  – parâmetro proporcional a temperatura de Kondo ( $T_K$ ).

As dependências no calor específico e na susceptibilidade magnética, dadas nas equações anteriores, são esperadas para  $T < 0,5T_K$  e da resistividade para  $T < 0,05T_K$ . No intervalo de temperaturas  $0,05T_K < T < T_K$  para a resistividade é postulada a dependência linear:  $\rho \sim 1 - aT$ .

Para o efeito Kondo quadrupolar  $\chi$  não tem a dependência logarítmica dada por I.2.1, mais sim com a expressão dada a seguir, onde  $c$  é uma constante:

$$\chi(T) = \chi(0) \left[ 1 - c \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (I.2.2)$$

Como já foi comentado no parágrafo inicial desta seção, o ponto crítico quântico (PCQ) ocorre quando a temperatura característica de transição ferro ou antiferromagnética, supercondutora ou VS é levado a  $T=0$  K por algum parâmetro externo, como a pressão, campo magnético ou substituição química. Neste ponto, a termodinâmica de baixas temperaturas é determinada por modos bosônicos coletivos correspondentes a flutuações do parâmetro de ordem, no lugar das excitações elementares fermiônicas ou de quasipartículas da teoria do líquido de Fermi, e por tanto surgem novas propriedades tipo NLF. Um estudo de Tsvetik et al [17] mostra uma descrição fenomenológica dos sistemas tipo NLF no PCQ com as relações seguintes para a magnetização e o calor específico:

$$\begin{aligned} M &= \frac{H}{T^\gamma} f\left(\frac{H}{T^{\beta+\gamma}}\right) \\ \frac{C(H,T)}{T} - \frac{C(0)}{T} &= g\left(\frac{H}{T^{\beta+\gamma}}\right) \end{aligned} \quad (I.2.3)$$

onde  $\gamma=0,25 \div 0,3$ ,  $\beta+\gamma=1,2 \div 1,3$  e  $f(x)$ ,  $g(x)$  são funções não singulares.

Millis e Continentino [18], usando a teoria de grupos de renormalização para as flutuações de spin nas vizinhanças do PCQ, obtiveram as dependências do calor específico e da resistividade para o caso tridimensional ( $d=3$ ) de um sistema antiferromagnético:

$$\frac{C(T)}{T} \sim \gamma_0 - a\sqrt{T} \quad (I.2.4)$$

$$\chi(T), \rho(T) \sim T^{\frac{3}{2}} \quad (I.2.5)$$

E para o ferromagnético:

$$\frac{C(T)}{T} \sim -\log \frac{T}{T_0} \quad (I.2.6)$$

$$\rho(T) \sim \rho_0 + cT \quad (I.2.7)$$

onde  $a$ ,  $c$  são constantes e  $T_0$  é proporcional a  $T_K$ .

Um outro modelo proposto mais recentemente por Castro Neto [15] para o comportamento NLF, leva em consideração efeitos de desordem, dissipação, e as singularidades de Griffiths-McCoy (agregados magnéticos fortemente acoplados), na região próxima ao PCQ, como é mostrado na figura I.2.1:

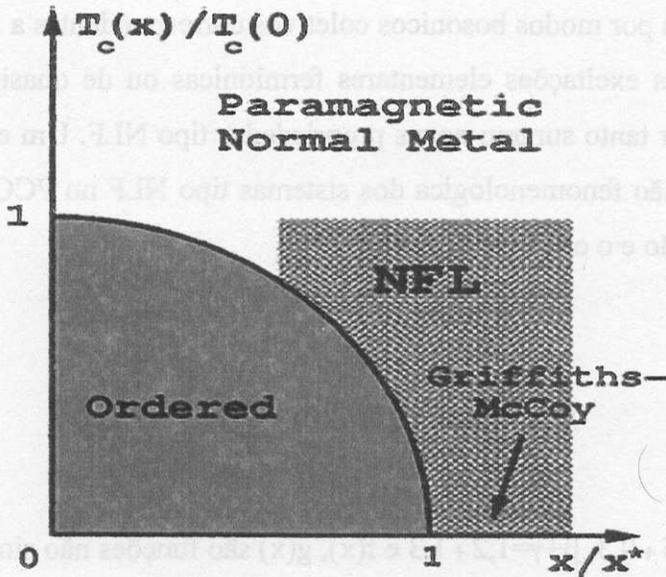


Figura I.2.1- Diagrama de fase na fronteira do PCQ, mostrando as singularidades de Griffiths-McCoy [15], onde  $x$  é a concentração do dopante.

Neste caso as dependências na susceptibilidade magnética e no calor específico são dadas pela lei de potências:

$$\begin{aligned} \chi(T) &\sim T^{-1+\lambda} \\ C(T) &\sim T^{-1+\lambda}, \quad \lambda < 1 \end{aligned} \quad (I.2.8)$$

Outro modelo que leva em consideração a desordem no sistema é o proposto por E.Miranda et al [16], considerando a definição de  $T_K$  como a temperatura característica na qual a impureza

magnética de spin  $\frac{1}{2}$  é compensada pelo elétron de condução e onde ocorre a transição para o regime de LF. É argumentado que a presença de desordem conduz a uma distribuição no  $T_K$  e, existem impurezas magnéticas que são compensadas somente em temperaturas muito baixas, que contribuem para as propriedades tipo NLF. Seguindo este modelo são postuladas dependências para as propriedades termodinâmicas e de transporte dadas na expressão I.2.9:

$$\begin{aligned}\chi(T) &\sim -\ln \frac{T}{T_0} \\ \frac{C(T)}{T} &\sim -\ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \\ \rho(T) &\sim 1 - aT\end{aligned}\tag{I.2.9}$$

Na literatura têm sido registrado vários sistemas de urânio que apresentam o comportamento NLF, sendo que na maior parte deles, o PCQ é alcançado mediante a substituição química. Exemplos representativos destes sistemas de urânio são dados a seguir, onde  $x^*$  é a concentração crítica onde aparece o efeito.  $U_{1-x}Th_xBe_{13}$  ( $x^*=0,1$ ) [19],  $U_{1-x}Th_xPd_2Al_3$  ( $x^*=0,6$ ) [20],  $U_{1-x}Y_xPd_2Al_3$  ( $x^*=0,8$ ) [21],  $U_{1-x}Y_xPd_3$  ( $x^*=0,8$ ) [22],  $(La,Y,Th)_{1-x}U_xCu_2Si_2$  ( $x^*=0,07$ ) [23,24],  $(La_{1-x}U_x)_2Zn_{17}$  ( $x^*=0,8$ ) [25] e  $U_{1-x}Y_xAl_2$  ( $x^*=0,875$ ) [26]. No entanto, tem sido encontrado também em compostos estequiométricos como  $U_2Pt_2In$  [27] e  $U_2Co_2Sn$  [28].

### I.3- Anisotropia em sistemas magnéticos e estado de vidro de spin (Spin-glass).

Compostos tipo  $RM_2(Al,Ga)_3$ , onde  $R=Ce,U$  e  $M=$  Metal de transição, com estrutura hexagonal, têm sido muito estudados pela coexistência de supercondutividade e magnetismo e devido à competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY [29]. As propriedades magnéticas neste tipo de material são governadas por uma forte anisotropia, dada pela existência de interações entre diferentes planos ao longo do eixo "c" com constante de acoplamento  $J_z$ , diferente da interação  $J_{fd}$  no plano da base. A competição entre a interação RKKY e o efeito Kondo tem sido representada em um diagrama unidimensional conhecido como diagrama de Doniach [1,15], o qual é mostrado na figura I.3.2. Na mesma são mostradas as dependências das temperaturas de ordenamento ( $T_N$  ou  $T_C$ ), de Kondo ( $T_K$ ) e de RKKY ( $T_{RKKY}$ ). Para valores da constante de acoplamento  $J$  menores que um valor crítico  $J_C$ , a interação RKKY é dominante e é observado um ordenamento magnético. Já para valores maiores que  $J_C$  a interação Kondo é mais

forte e produz uma compensação dos momentos magnéticos e, como consequência, o ordenamento desaparece.

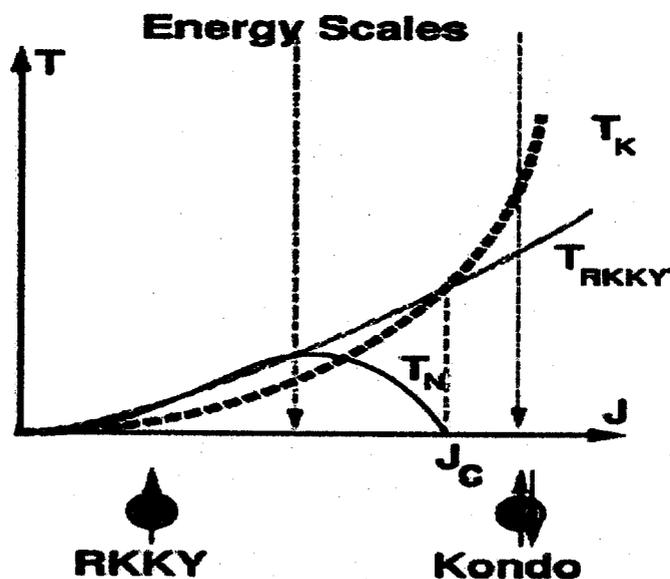


Fig I.3.2- Diagrama de Doniach, com o comportamento das temperaturas  $T_K$ ,  $T_{N(C)}$  e  $T_{RKKY}$  em função da constante de acoplamento  $J$ .

No modelo anterior não se considerou a anisotropia no parâmetro de troca  $J$ . Em sistemas com anisotropia é de se esperar propriedades anômalas no comportamento das temperaturas de ordenamento e de Kondo, diferentes das dependências postuladas pelo diagrama de Doniach. Além disso, dependendo também do sinal da função oscilatória RKKY e da magnitude do acoplamento podemos ter diferentes ordenamentos: ferromagnético ou antiferromagnético. Em alguns compostos da mesma família 123, como o  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$ , tem sido observada uma diferença no comportamento magnético em amostras policristalinas e em monocristais. As amostras formadas por monocristais não apresentam ordenamento magnético. A possível causa para este comportamento seria a existência de desordem o que leva aos estados de “random fields” ou campos aleatórios, “random exchange” ou acoplamento aleatório e percolação [30,31] A origem dos campos aleatórios vem do congelamento dos spins “frustrados” produzindo campos moleculares aleatórios os quais agem nos spins “não frustrados” [32]. Na presença de um campo magnético uniforme estes efeitos poderiam ser intensificados, levando à destruição do estado de ordenamento magnético. Assim diagramas contendo a fase antiferromagnética, VS e mistura delas são postulados pela teoria. Experimentos de diluição no composto hexagonal  $\text{FeCl}_2$ , o qual

apresenta a mesma anisotropia que os sistemas 123 com acoplamento ferromagnético no plano da base e antiferro ao longo do eixo “c”, mostram, por exemplo, uma coexistência das duas fases: VS e antiferromagnética para o composto  $\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.45}\text{Cl}_2$  [32].

O estado VS é definido como um estado de desordem em um sistema magnético com uma temperatura característica ( $T_f$ ) tal que, para  $T < T_f$ , os momentos magnéticos se encontram congelados com orientações aleatórias e sem ordenamento de longo alcance.

De forma geral, os requisitos mais importantes para a formação de um estado VS são a desordem e a frustração [33]. A desordem implica em posições aleatórias dos spins, no sinal das interações vizinhas ou na ordem cristalográfica; por outro lado, a frustração se reflete como uma combinação dos processos aleatórios e competição de interações FM e AFM (em outras palavras, o spin “não conhece” de que forma vai se alinhar com os spins vizinhos) [30,33]. Portanto, a desordem e frustração são as principais causas da origem do estado de VS ou “spin glass” [30-34].

Do ponto de vista experimental, um sistema VS usualmente é identificado pelas características a seguir [34]:

- 1- A magnetização em baixo campo magnético apresenta um máximo na temperatura de congelamento ( $T_f$ ).
- 2- Não apresenta anomalias no calor específico.
- 3- Para  $T < T_f$ , a resposta magnética depende da historia do sistema. A magnetização medida com resfriamento com campo (EC) é maior que a de resfriamento em campo zero (ECZ).
- 4- Para  $T < T_f$ , a magnetização remanente diminui lentamente em função do tempo, de acordo com dependências logarítmicas ou exponenciais.
- 5- A curva de histerese para temperaturas abaixo de  $T_f$  é ligeiramente deslocada da origem.

É necessário destacar que diferenças entre as curvas de EC e ECZ podem estar presentes também em sistemas ferromagnéticos com alta anisotropia magneto-cristalina. Contudo, no caso do sistema VS, a diferença só é claramente visível em campos baixos, da ordem de 50 G. Outro fato é que a temperatura  $T_f$ , onde aparece a diferença entre as curvas de EC e ECZ muda com o

campo magnético  $H$  de acordo com  $H^{2/3}$  ( $T_f \propto H^{2/3}$ ), ou com a frequência  $\omega$  nas medidas de susceptibilidade AC [35].

Muitos modelos teóricos têm aparecido na literatura para explicar este tipo de comportamento (VS) em sistemas magnéticos [34], entre os quais temos o de Van Hemmen [36]. Neste modelo é considerado o Hamiltoniano com uma interação RKKY de caráter oscilatório, aleatório e de longo alcance dado pela expressão a seguir:

$$H_N = -\frac{J_0}{N} \sum_{i,j} S(i)S(j) - \sum_{(i,j)} J_{ij} S(i)S(j) - h \sum_i S(i) \quad (I.3.1)$$

O Hamiltoniano anterior descreve a interação de  $N$  spins com o campo magnético externo  $h$  e entre eles, em pares  $i, j$ . O acoplamento ferromagnético é incorporado através da constante de acoplamento  $J_0$  e  $J_{ij}$  contem o fator aleatório:

$$J_{ij} = \left(\frac{J}{N}\right) (\xi_i \eta_j + \xi_j \eta_i) \quad (I.3.2)$$

com variáveis aleatórias independentes  $\xi_i$  e  $\eta_j$ , identicamente distribuídas. De acordo com este modelo é obtido um diagrama de fases, que para o caso  $\xi_i$  e  $\eta_j = \pm 1$  é mostrado na figura I.3.3

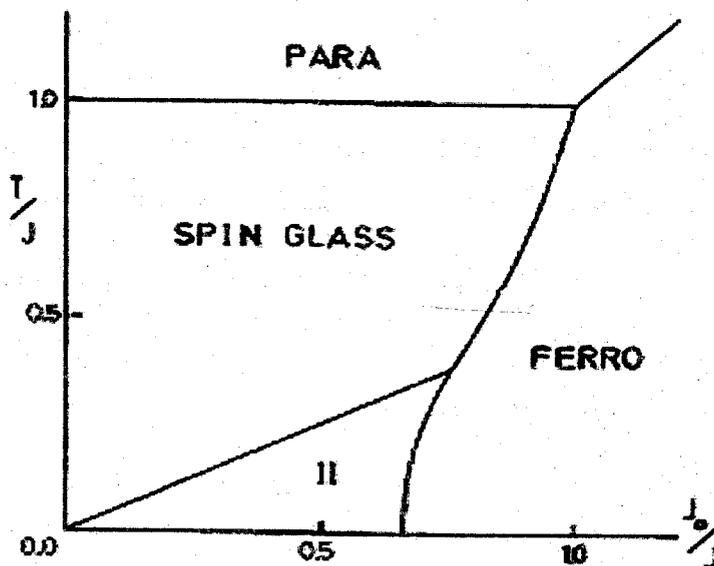


Figura I.3.3-Diagrama de fase para  $\xi_i, \eta_j = \pm 1$  com igual probabilidade. II é a fase mista [36].

E' observada a existência da uma fase mista II, de comportamento ferromagnético e de VS ("VS reentrante"). Este estado apresenta o estado ferromagnético e de VS a diferentes temperaturas e foi encontrado experimentalmente, por exemplo, no sistema  $U_2PtSi_3$  [37].

A partir do modelo anterior varias situações experimentais podem ser reproduzidas, para as quais, distribuição de probabilidades  $\xi_i, \eta_j$  mais gerais do que  $\pm 1$  podem ser levadas em consideração.

## Referências

- 1- F.Borsa and V.Tognetti, Magnetic properties of matter (World Scientific, London,1988)
- 2- J.J.Sakurai, Modern Quantum Mechanics, edited by San Fu Tuan ( Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1994)
- 3- E.Segal and E.Wallace, J. Solid State Chemistry 2, 347 (1970)
- 4 - D.P.Rojas, L.P.Cardoso, A.A.Coelho, A.N.Medina and F.G.Gandra. Phys Rev B. 61, 165114 (2001)
- 5- K.R.Lea, J.M.Leask and W.P.Wolf, J.Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962)
- 6- B. Cornut and B. Coqblin, Phys. Rev. B 5, 4541 (1972)
- 7- D.P.Rojas, Tese de mestrado, IFGW.UNICAMP, Campinas, 1998
- 8- E.S.R.Gopal, Specific heat at low temperatures ( Plenum, New York,1966)
- 9- N.W.Ashcrof and N.D. Mermin, Solid State Physics, edited by Dorothy Garbose Crane (College , New York,1976)
- 10- S.S Saxena et al, Nature 406, 587 (2000)
- 11- M.Pfleiderer et al, Nature 412, 58(2001)
- 12- Daí Aoki et al, Nature 413, 613 (2001)
- 13- P.Schlottmann and P.D.Sacramento, Adv. Phys. 42, 641 (1993)
- 14- D.L.Cox, Phys. Rev. Lett. 59, 1240 (1987)
- 15- A.H.Castro Neto and B.A.Jones, Phys. Rev. B 62, 14975 (2000)
- 16-E.Miranda, V.Dobrosavljevic and G.Kotliar, Phys. Rev. Lett.78, 290 (1997)

- 17- A.M.Tsvetik and M.Reizer, Phys. Rev. B 48, 9887 (1993)
- 18- A.J Millis, Phys. Rev. B 48, 7183 (1993) and M.A Continentino, Phys. Rev. B 47, 11587 (1993)
- 19- F.G.Aliev, S.Vieira, R.Villar and V.V.Moshalkov, J. Phys.: Condens. Matter 8, 9807 (1996)
- 20- Paul de V du Plessis, A.M Strydom, R.Troc, T. Cichorek, C.Marucha and R.P Gers, J.Phys.:Condens. Matter. 11, 9775 (1999)
- 21- E.J.Freeman, M.C de Andrade, R.P.Dickey, N.R.Dilley and M.B.Maple, Phys. Rev. B 58, 16027 (1998)
- 22- D.A.Gajewski, N.R.Diley, R.Chau and M.B.Maple, J. Phys.:Condens. Matter 8, 9793, (1996)
- 23- M.Lenkewitz, S.Corsépius, G.F.Blankenbagen and G.R. Stewart, Phys. Rev. B 55, 6409 (1997)
- 24- H.Amitsuka, K.Kuwahara, M.Yokoyama, K.Tenya, T.Sakakibara, M.Mihalik and A.A.Menovsky, Physica B 281&282, 326 (2000)
- 25- G.F Von Blankenbagen, E.W Scheiut, Schreiner T, Stewart G.R, Phys. Rev. B 64, 64413 (2001)
- 26- F. Mayr, G.F.Von Blankenbagen and G.R.Stewart, Phys Rev B 55, 947 (1997)
- 27- P.Estrela, A.de Visser, F.R de Boer, G.J.Nieuwenhuys, L.C.J.Pereira and M.Almeida. Physica B 259-261, 409 (1999)
- 28- J.S.Kim, J.Alwood, S.A.getty, F.Sharifi and G.R.Stewart, Phys. Rev. B 62, 6896 (2000)
- 29 - S.Sullo, B.Ludoph, B.Becker, G.J.Nieuwenhuys, A.A.Menovsky and J.A.Mydosh, Phys. Rev. B 56, 846 (1997)
- 30- J.A.Mydosh, J. Magn.Magn. Mater. 157/158, 606 (1996)
- 31- J.A.Mydosh, Physica B 259-261, 882-886 (1999)
- 32- Po-zen Wong, S.von Molnar, T.T.Palstra, J.A.Mydosh, H.Yoshizawa, S.M.Shapiro and A.Ito, Phys. Rev. Lett. 55 (19), 2043 (1985) and S.R.Vieira, F.D.Nobre, C.S.O. Yokoi, Phys. Rev. B 61.2, 4760 (2000)
- 33- A.P.Ramirez, Ann. Rev. Mater. Sci. 24, 453 (1994)
- 34- D.Chowdhury, Spin Glasses and other frustrated systems (World Scientific, London, 1986)
- 35 - V.H.Tran and R.Troc, J. Magn. Magn. Mater. 86, 231 (1990)
- 36- J.L.Van Hemmen, Phys. Rev. Lett. 49, 409 (1982)
- 37- A.Kimura, D.X.Li and Y.Shiokawa, Physica B 281&282, 247 (2000)

## II-Técnicas experimentais.

### II.1- Difração de raios-X.

Todos os difratogramas de raios-X das amostras neste trabalho foram realizados a 300 K em um difratometro Philips PW1710, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e grafite como monocromador secundário, em amostras na forma de pó.

### II.2- Resistividade.

As medidas de resistividade podem fornecer informações a respeito do regime de Kondo do sistema, caracterizado por sua dependência com a temperatura:  $-\ln T$  para um regime de impureza de Kondo,  $AT^2$  para líquido de Fermi ou flutuações de spin; ou tipo  $aT^\alpha$  ( $\alpha < 2$ ) em sistemas não líquido de Fermi. Além disto, permite determinar efeitos de coerência e transições magnéticas ou supercondutoras.

Para realizarmos as medidas de resistividade usamos o método de quatro pontas (com corrente DC) no intervalo de temperaturas 1,5K-300 K. As amostras usadas nestas medidas tinham forma de lâmina com espessura na ordem de 1-2 mm, largura 2-4 mm e comprimento 4mm-6 mm, cortadas com serra de diamante (0,2 mm). A corrente usada no experimento foi de 10-15 mA com estabilidade de 0,01 mA. Para os contactos foram usados fios de ouro sob pressão mecânica. A distancia entre os contatos para medida de tensão foi de 1mm-2 mm e a leitura de tensão foi feita com nanovoltímetro Keithley 182. O esquema geral do equipamento é mostrado com detalhes na referência [1].

### II. 3-Calor específico.

O calor específico tem se mostrado uma ferramenta importante para a determinação das propriedades dos compostos estudados. Além de fornecer dados sobre a densidade de estados e a temperatura de Debye ( $\theta_D$ ). Pode fornecer informações a respeito do CC, efeito Kondo, ordenamento magnético e comportamento NLF (exemplo:  $C \propto -T \ln T$  e  $aT^{\lambda-1}$  ( $\lambda < 1$ )). Não obstante, as informações são obtidas sempre de uma análise mais completa que considera os dados de resistividade e magnetização.

As medidas de calor específico foram realizadas em um calorímetro para pequenas amostras (20-100 mg) usando o método de relaxação térmica. Este método consiste na análise da variação da temperatura da amostra em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor. Conhecendo a potência  $P$  aplicada e medindo a diferença de temperatura máxima  $\Delta T_{\text{máx}}$ , obtemos através de um ajuste do decaimento  $\Delta T \times t$ , a constante de tempo  $\tau$  e, conseqüentemente, a capacidade térmica do sistema:

$$C = \frac{P\tau}{\Delta T_{\text{máx}}} \quad (\text{II.3.1})$$

Conhecendo a capacidade térmica do substrato (sem amostra) em função da temperatura, podemos então determinar a capacidade térmica da amostra. O calorímetro utilizado neste trabalho foi desenvolvido no laboratório de Metais e Ligas (IFGW - Unicamp) e detalhes de sua construção e operação podem ser encontrados na referência [2]. Este calorímetro está otimizado para medidas em baixas temperaturas, entre 1,5K e 40K, apresentando neste intervalo de temperatura uma precisão de 5% com reprodutibilidade de 2% no valor do calor específico.

#### II.4- Magnetização.

A magnetização é de grande importância para a determinação do momento efetivo dos íons  $f$ , podendo mostrar a redução deste momento devido ao efeito Kondo, desvio da lei de Curie em baixas temperaturas ( $\chi \sim aT^{1/2}$ ,  $aT^{\lambda-1}$  ( $\lambda < 1$ )) para compostos com dependência tipo NLF bem como na determinação das transições magnéticas, e também auxilia a determinar o CC.

As medidas magnéticas neste trabalho foram realizadas num aparelho comercial MPMS. As principais componentes deste tipo de sistemas são:

- 1-Sistema de controle de temperatura. (sensor de temperatura) no intervalo de 2K – 400 K.
- 2-Sistema de controle magnético. Sistema gerador do campo magnético em forma de bobinas supercondutoras.
- 3- Sistema amplificador SQUID. O rf SQUID é o coração do sistema magnético de detecção
- 4-Sistema de operação computacional.

O MPMS é muito usado nas pesquisas de laboratório para a caracterização de materiais, detectando o momento magnético da amostra, a partir do qual podem ser determinadas a

magnetização e a susceptibilidade. Os sistemas mais modernos incluem diferentes componentes supercondutores:

- Um magneto supercondutor para gerar altos campos magnéticos
- Uma bobina supercondutora de detecção a qual está acoplada indutivamente à amostra.
- O SQUID conectado à bobina de detecção
- A proteção supercondutora do campo magnético envolvendo o SQUID

O SQUID é o sistema mais sensível existente para medir campos magnéticos. Os SQUIDS (Superconducting quantum interference devices) são sistemas baseados no fenômeno da interferência quântica [3]. Por serem sensíveis à variação de fluxo de campo magnético são muito usados nos sistemas de medidas de propriedades magnéticas. No sistema ele não detecta diretamente a variação de fluxo da amostra, a mesma movimenta-se através do sistema de bobinas de detecção as quais estão acopladas ao SQUID com fios supercondutores, acoplados também indutivamente ao sensor SQUID [4]. Uma mudança de fluxo nas bobinas de detecção gera uma corrente proporcional à variação de fluxo, e temos então uma voltagem de saída proporcional ao momento magnético da amostra. O sistema inicialmente é calibrado com algum material conhecido, geralmente Ni ou Pd. O sistema de bobinas de detecção recebe o nome de gradiômetro e a configuração serve para reduzir o ruído causado pelas flutuações do campo magnético do ambiente do laboratório, campo magnético da terra ou o gerado pelo magneto supercondutor.

Os sistemas comerciais atuais permitem medições de magnetização nas regiões de  $10^{-8}$ - 2 emu na configuração standard e até 300 emu na configuração de range estendido, em campos magnéticos até 7 T.

**Referências**

- 1-D.P.Rojas, Tese de mestrado, IFGW.UNICAMP, Campinas, 1998
- 2-L.S.Azechi, R.F da Costa, A.N.Medina and F.C.G.Gandra., Revista de Física Aplicada e Instrumentação 10, 2 (1995).
- 3-R.Feynman, Feynman Lectures on Physics, Vol III. (Addison-Wesley, USA, 1966) and B.D Josephson, Phys. Lett. 1 (7), 251 (1962).
- 4-Mike Mcelfresh, Featuring Quantum design's magnetic property measurement system, (Quantum Design, USA, 1994)

### III-Campo cristalino e efeito Kondo em compostos de Yb.

#### Introdução

Compostos hexagonais, com estrutura tipo ZrNiAl, tem sido objeto de longos estudos devido à variedade de estados fundamentais presentes nos mesmos: valência intermediária e comportamento tipo FP. Particularmente o composto YbCuAl foi estudado por vários autores [1-4] (ver estrutura cristalina na figura III.1.1).

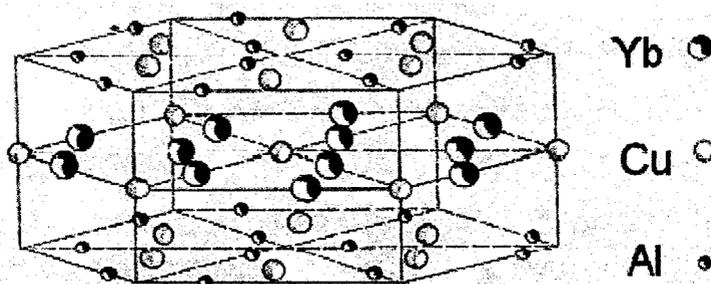


Figura III.1.1 – Estrutura tipo ZrNiAl no composto YbCuAl

Este sistema é classificado como um sistema Kondo concentrado (SKC), onde simulações de dados de magnetização e calor específico são compatíveis com parâmetros  $J=7/2$  e temperatura de Kondo  $T_K=66K$  [2,3]. Tais sistemas apresentam uma temperatura característica  $T_{SKC}$ , acima da qual a descrição local dos elétrons 4f é aplicável, e abaixo desta temperatura, se verifica o comportamento itinerante ou não localizado [2]. Para o YbCuAl, isto ocorre perto de  $T_{SKC}=30K$ . Em medidas de magnetização é obtido um comportamento tipo Curie para  $T > T_{SKC}$  e abaixo desta temperatura um comportamento constante tipo Pauli. Por outro lado, na resistividade é observado um máximo alargado na região entre 80-100 K com uma queda pra baixas temperaturas ( $T < 70K$ ) associada a efeitos de coerência [1,2]. K.Alami-Yadri et.al [4] em medidas de resistividade sob pressão até 8 GPa neste composto mostraram que a temperatura do máximo ( $T_{max}$ ) da contribuição magnética à resistividade ( $\rho_{mag}$ ) diminui com a pressão, considerando  $T_{max} \propto T_K$  e que a densidade de estados ( $n_f$ ) não é afetada significativamente com a pressão e a proporcionalidade  $T_K \sim \exp(-1/Jn_f)$ , concluíram que J provavelmente diminui com a pressão. Por outro lado, estudos na série de compostos  $Yb_{1-x}Sc_xCuAl$  revelaram que a substituição do Yb por Sc tem um efeito similar à aplicação de uma pressão externa [1], induzindo uma redução do volume da célula unitária e uma diminuição do  $T_K$ , como consequência de uma diminuição do

produto  $J_n$ , como esperado para compostos de Yb e de forma contrária aos compostos de Ce, como foi comentado na tópico da introdução.

Assim sendo, estudamos a série  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$  visando observar o efeito de expansão do volume nas propriedades do sistema. De forma a propiciar a obtenção de um quadro mais completo do comportamento deste, complementando medidas de magnetização, estudos sob pressão e diluição química com Sc [1].

Um composto que apresenta o mesmo tipo de estrutura  $ZrNiAl$  é o  $YbNiAl$ , mas neste caso a competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY leva à formação de um estado FP magnético com transição antiferromagnética com  $T_N=3K$  [5,6]. Este composto é considerado um dos análogos do  $CeAl_2$ , onde substituições do Al por Ni, Cu e Fe mostraram uma marcada influência na mudança do produto  $J_n$  [7,8] e, conseqüentemente, nas suas propriedades físicas.

Neste sentido, seria interessante estudar a influência da substituição de Ni por Cu no composto  $YbNiAl$  e observar a influência da competição entre a interação RKKY e o efeito Kondo nas propriedades do material com a diluição.

Compostos tipo  $YbXM_4$  (onde X é um metal ou semimetal e M um metal de transição) têm sido também muito estudados pela grande variedade de estados fundamentais presentes nos mesmos. Em particular, o  $YbInCu_4$  tem uma transição isoestrutural de valência em pressão atmosférica e a uma temperatura entre 40K e 70 K, dependendo da forma de preparação [9-14]. Temos também o  $YbInNi_4$ , o qual tem sido pouco estudado, apresentando um ordenamento ferromagnético a baixas temperaturas ( $T_c \approx 3K$ ) [11], o que não é muito comum para os compostos de Yb, sendo a interação RKKY dominante neste composto. O esquema de níveis de CC nesses sistemas é matéria de controvérsia. Severing et al [13] realizando medidas de espalhamento inelástico de nêutrons em  $YbInNi_4$  e  $YbInCu_4$  encontraram evidência de um estado fundamental quarteto para ambos os compostos. Por outro lado, Sarrao et al [11] usando dados de calor específico no composto  $YbInNi_4$  encontraram um estado dubleto fundamental, sendo o primeiro nível excitado outro dubleto em  $\Delta=32K$ .

A controvérsia no esquema dos estados de CC e as interações dominantes em ambos compostos (efeito Kondo em  $YbInCu_4$  e RKKY em  $YbInNi_4$ ) motivaram o estudo das propriedades físicas na série  $YbInNi_{4-x}Cu_x$ , onde esperamos que o estado fundamental possa ser mudado de forma controlada mediante a substituição química.

O estudo de sistemas de Yb e Ce usando outras técnicas como a ressonância magnética (ESR), pode fornecer também informações importantes para a compreensão do comportamento do CC e o  $T_K$ . As propriedades interessantes apresentadas nestes compostos estão relacionadas, fundamentalmente, com o parâmetro de troca ou (“exchange”) entre os íons de Yb (Ce) e os elétrons de condução  $J_{Yb}$ . A técnica de ESR tem sido usada no estudo de vários sistemas intermetálicos onde a informação sobre o parâmetro de “exchange” pode ser obtida através do comportamento do deslocamento de  $g$  e da largura de linha com a temperatura. Assim, estudos de magnetização na série  $Lu_{1-x}RE_xInNi_4$  ( $RE= Nd, Er$  e  $Yb$ ;  $0,05 < x < 0,10$ ) [15], sugerem um esquema de níveis formado por um dubleto  $\Gamma_7$  como estado fundamental, primeiro estado excitado quarteto  $\Gamma_8$  em 45 K e segundo estado excitado dubleto  $\Gamma_6$  em 115K para o composto  $Lu_{0,9}Yb_{0,1}InNi_4$ . Experimentos na série  $Lu_{1-x}RE_xInA_4$  ( $RE=Gd, Nd$ ;  $A=Cu, Ni$ ) [16], mostraram que  $J$  depende do metal de transição presente no composto e estudos na série  $Lu_{1-x}RE_xInNi_4$  ( $RE= Nd, Er$  e  $Yb$ ;  $0,05 < x < 0,10$ ) [15] permitiram estimar um valor de  $g=2,6$  para o  $Nd^{3+}$  ( $J=9/2$ ) correspondente a um estado fundamental  $\Gamma_6$  mas, no entanto, não foi possível observar a ressonância para o Er e Yb. Estudos recentes de ESR na série  $Y_{1-x}Gd_yYb_xInNi_4$  ( $y=0,002$  e  $0,005$ ) mostraram uma diminuição do  $J$  com a diluição com Y, ou aumento do volume [18], comportamento usualmente observado em compostos de Ce. Desta forma, o estudo da série  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$  poderia ser interessante para observar o efeito da diluição, neste caso do íon da terra rara no lugar do íon de transição, e poderia fornecer outras informações do comportamento do Yb ( $T_K$ ) com a expansão do volume como nos sistemas  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$  e  $La_{1-x}Yb_xCu_3Al_2$  [17], e também obter informação sobre o esquema de níveis de CC.

### III.1-Estudo do comportamento de $T_K$ no sistema $Y_{1-x}Yb_xCuAl$ .

#### III.1.1-Preparação e caracterização das amostras.

A preparação de compostos de Yb apresenta grande dificuldade devido ao fato de que este elemento tem uma pressão de vapor muito alta, gerando problemas no controle da estequiometria e na obtenção de uma só fase. O YbCuAl apresentou serias dificuldades na sua preparação [2,5], tendo sido necessário repetir algumas vezes a preparação da mesma amostra por diferentes métodos. Usando como materiais iniciais Yb (4N-Alfa), Cu (5N-Johnson) e Al (5N-Johnson), para diminuir o ponto de fusão do Cu, fundimos inicialmente Al-Cu. O resultado da fusão foi triturado e misturado com a quantidade estequiométrica de Yb e mais 20% de excesso. A seguir o material foi prensado e fundido em forno de arco, repetindo-se três vezes o processo. O resto da série  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$ , com  $x=0,06, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6$  e  $0,8$  foi preparado de forma análoga. Logo foi realizado tratamento térmico a  $750^{\circ}C$  durante 7 dias. Após o tratamento foi feita a caracterização estrutural por difração de raios-x, como é mostrado na figura III.1.1 para a amostra com  $x=1$ .

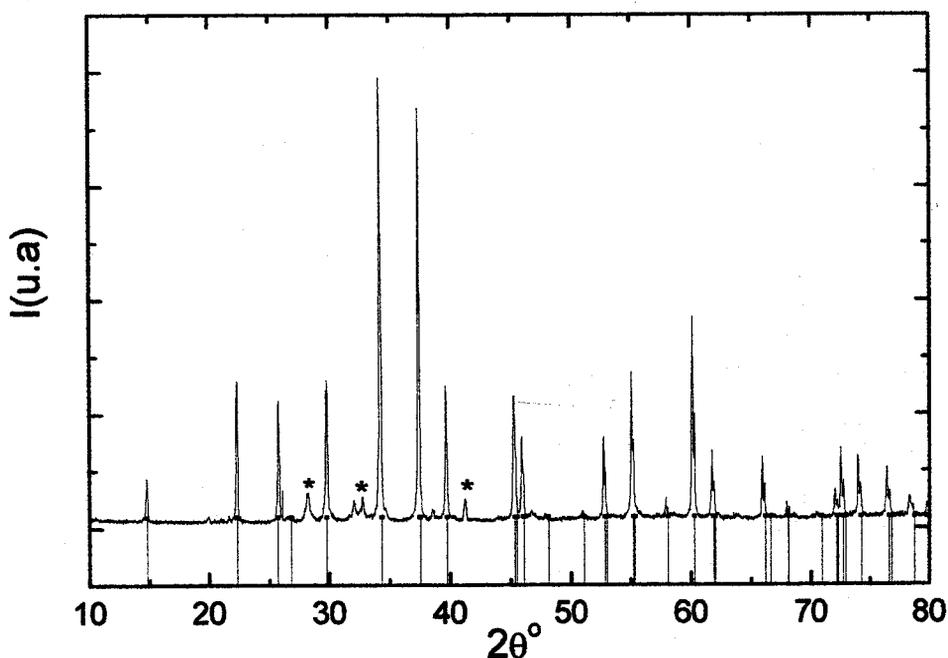


Fig III.1.1- Difratograma de raios-x da amostra com  $x=1$ . As linhas são uma simulação com os parâmetros  $a=6,931 \text{ \AA}$  e  $c=3,992 \text{ \AA}$ . \* Picos correspondentes à outra fase.

No entanto, nas outras amostras da série é observada a formação de praticamente uma só fase, como é mostrado na figura III.1.2 no composto com  $x=0,4$ :

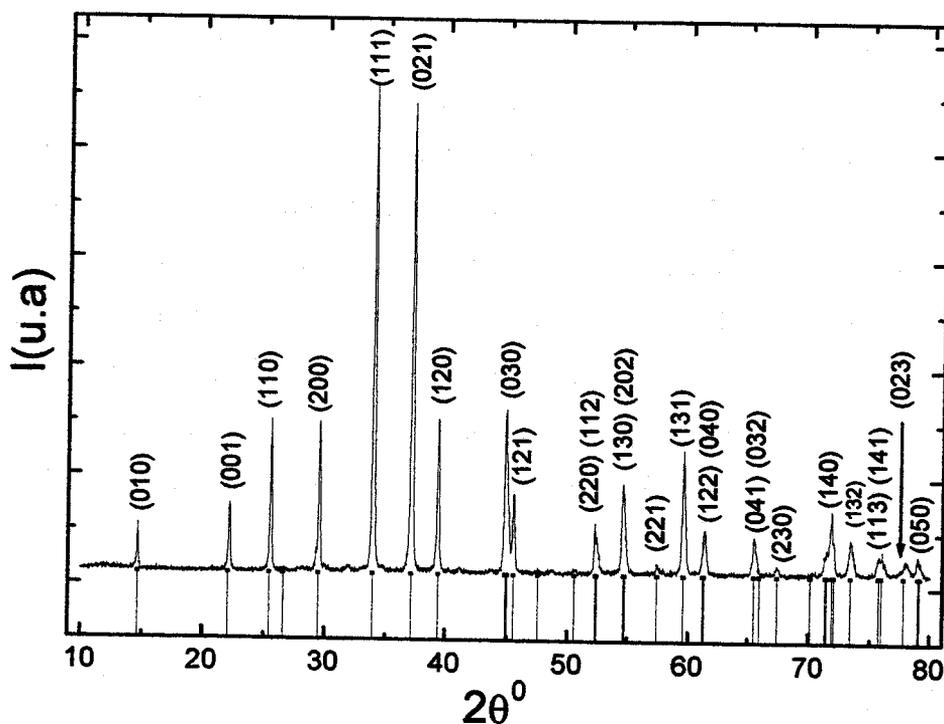


Fig III.1.2-Difratograma de raios-x da amostra com  $x=0,4$ . As linhas são uma simulação com os parâmetros  $a=6,995 \text{ \AA}$  e  $c=4,027 \text{ \AA}$ .

A análise dos difratogramas forneceu os parâmetros de rede para toda a série de amostras, os quais são apresentados na tabela III.1.1:

Tabela III.1.1-Parâmetros de rede e volume da célula unitária para a série  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$ .

Conc. de Yb (x)	a (Å)(±0,3%)	c(Å) (±0,7%)	V (Å <sup>3</sup> ) (±1%)
0	7,051	4,045	174,2
0,06	7,046	4,047	174,0
0,1	7,047	4,041	173,8
0,2	7,016	4,028	171,7
0,4	6,995	4,027	170,6
0,6	6,971	4,019	169,1
0,8	6,954	4,010	167,9
1,0	6,931	3,992	166,1
1,0 [2]	6,926	3,986	

Do resultado da tabela anterior observa-se um aumento do volume da célula unitária com a diminuição da concentração de Yb (x) e com uma mudança do volume relativamente grande  $\Delta V/V \approx 5\%$ , o que é mostrado na figura III.1.3

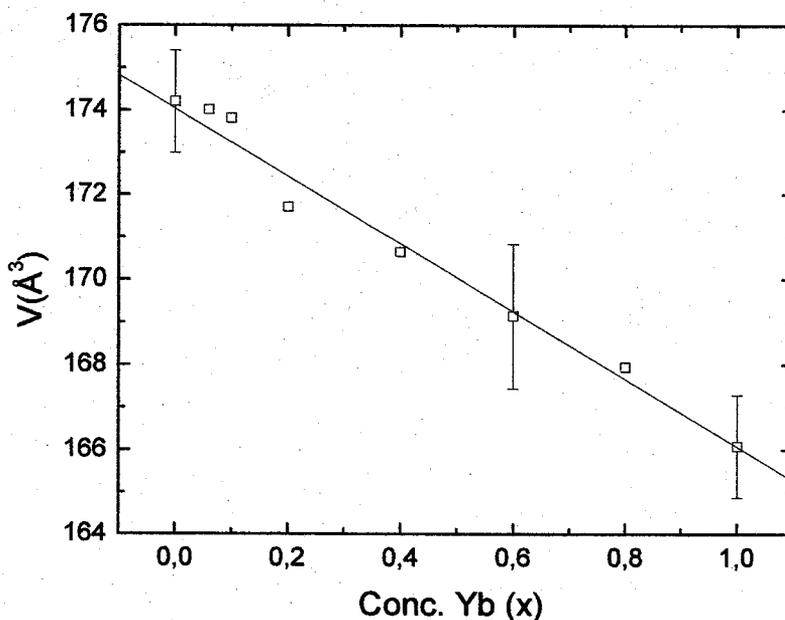


Fig III.1.3 - Variação do volume da célula unitária com a concentração de Yb (x):  $V=174,14-8,11x$

### III.1.2-Medidas de resistividade.

Para as medidas de resistividade as amostras foram cortadas em forma de lâminas de dimensões 1mm x 2mm x 3mm aproximadamente, e lixadas antes do experimento. Após a preparação, notamos que as amostras são muito quebradiças, o que influi no valor absoluto de resistividade medido. Assim, por esse motivo, é conveniente a representação na forma normalizada, como é mostrado na figura III.1.4. Na mesma podemos observar uma queda para baixas temperaturas ( $T < 70K$  aproximadamente), associada a efeitos de coerência e também uma dependência  $AT^2$  na região de temperaturas  $T < 10K$ , característica para comportamento de LF, o que é mostrado no destaque. A resistividade do composto com  $x=0,3$ , apesar de não ser apresentada, aponta para uma mudança de regime perto desta concentração ( $A=0,0095 \mu\Omega\text{cm}$ ). De acordo com o resultado mostrado na tabela anterior e a proporcionalidade existente entre o coeficiente A e o coeficiente de Sommerfeld  $\gamma$  ( $A \propto \gamma^2$ ) [3], é de se esperar um aumento de  $\gamma$  com

a concentração de Yb (x), o que poderia ser confirmado com os resultados do calor específico a serem mostrados na seção a seguir.

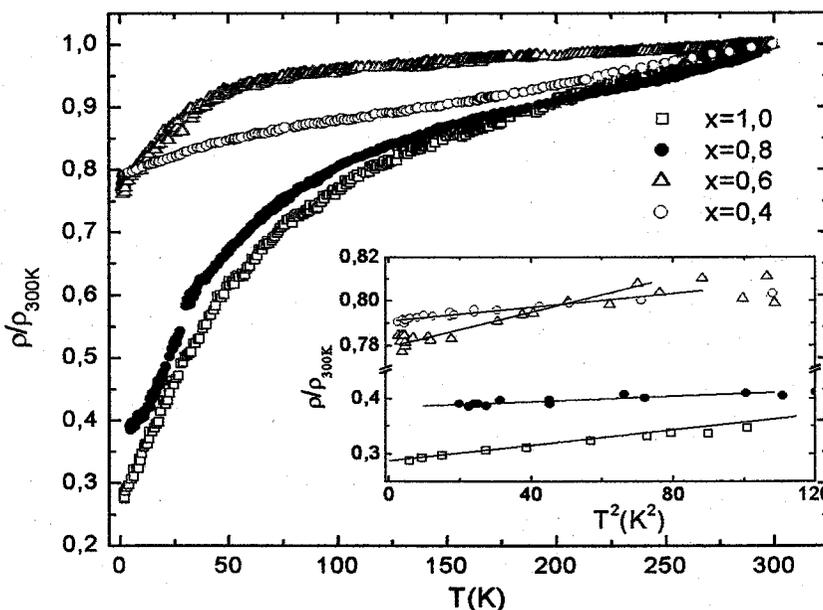


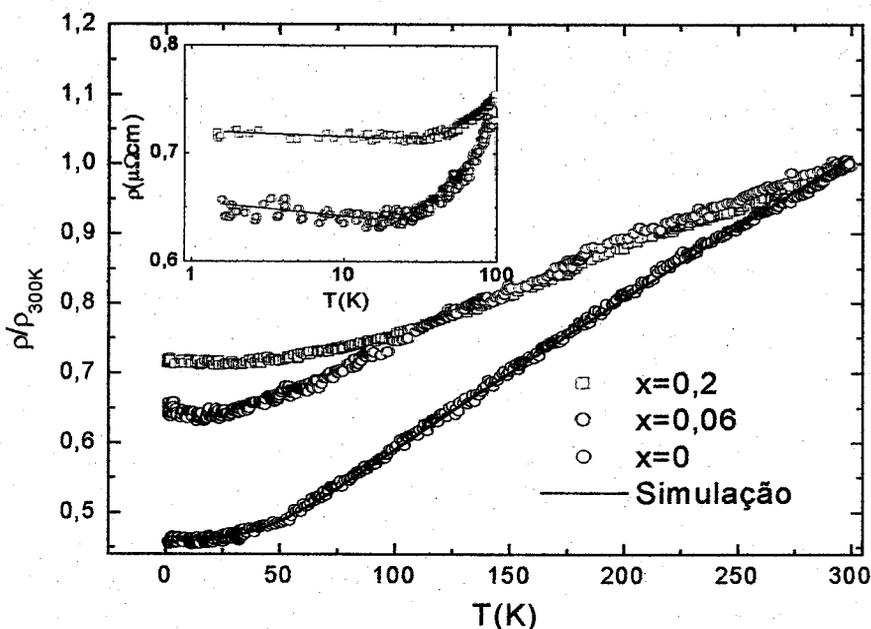
Figura III.1.4-Resistividade na série de compostos  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$ . No destaque temos a dependência  $\rho/\rho_{300K}$  vs  $T^2$  para  $T < 10K$ .

O cálculo do coeficiente A ( $\rho = \rho_0 + AT^2$ ) nos compostos com  $x \geq 0,4$ , mostrou um aumento com a concentração de Yb (x) como é dado na tabela III.1.2:

Tabela III.1.2- Valores do coeficiente A na dependência ( $\rho = \rho_0 + AT^2$ ) em baixas temperaturas para as amostras  $x \geq 0,4$ .

Conc. de Yb(x)	A ( $\mu\Omega cm K^{-2}$ )	$\rho_0$ ( $\mu\Omega cm$ )
x=1,0	0,05267	255
x=0,8	0,04630	131
x=0,6	0,02690	119
x=0,4	0,01386	135

Para as amostras com  $x \leq 0,2$  temos outro regime, com um pequeno aumento na resistividade indo para baixas temperaturas (o qual é mais acentuado na amostra com  $x=0,06$ ) seguindo uma dependência tipo impureza de Kondo ( $-\ln T$ ), como é mostrado na figura III.1.5.



**Fig III.1.5-** Resistividade nas amostras com  $x \leq 0,2$ . No destaque temos a região de baixas temperaturas mostrando o comportamento  $-\ln T$ . A simulação para o composto  $x=0$  com a expressão III.1.1 é representada por uma linha contínua.

A resistividade do composto com  $x=0$  (YCuAl) mostra um comportamento metálico descrito pela lei de Bloch-Gruneisen [17]:

$$\rho_{ele-f\ddot{o}n} = \rho_0 + 4R\theta_d \left(\frac{T}{\theta_d}\right)^5 \int_0^{\frac{\theta_d}{T}} \frac{u^5 du}{(e^u - 1)(1 - e^{-u})} \quad (III.1.1)$$

onde  $\rho_0$  é a resistividade residual, R- constante elétron-fônon e  $\theta_d$ - temperatura de Debye. Fazendo uma simulação para a resistividade do YCuAl utilizando III.1.1, com parâmetros  $\rho_0=32\mu\Omega\text{cm}$ ,  $R=0,135 \mu\Omega\text{cm}$  e  $\theta_d =286\text{K}$ , temos uma boa concordância com o resultado experimental, como é mostrado na figura III.1.5.

### III.1.3 Medidas de Calor específico.

Nas medidas de calor específico utilizamos o método de relaxação térmica no intervalo de temperaturas de 4-70K, usando amostras com massas entre 30-50 mg, cortadas em forma de lâminas e com as superfícies lixadas. Os resultados das medidas de calor específico são apresentados na figura III.1.6. Fazendo um ajuste na parte linear do gráfico  $C/T$  vs  $T^2$  para  $T < 20\text{K}$ , obtemos os valores dos coeficientes  $\gamma$  e  $\beta^*$ , os quais são mostrados na tabela III.1.3. De acordo com os valores de  $\gamma$  apresentados na tabela III.1.3, temos para o composto  $x=0$  um valor

característico para compostos metálicos, enquanto que para os compostos com  $x \geq 0,2$  os valores já os caracterizam como FP moderados, se considerarmos por ion de mol magnético de Yb.

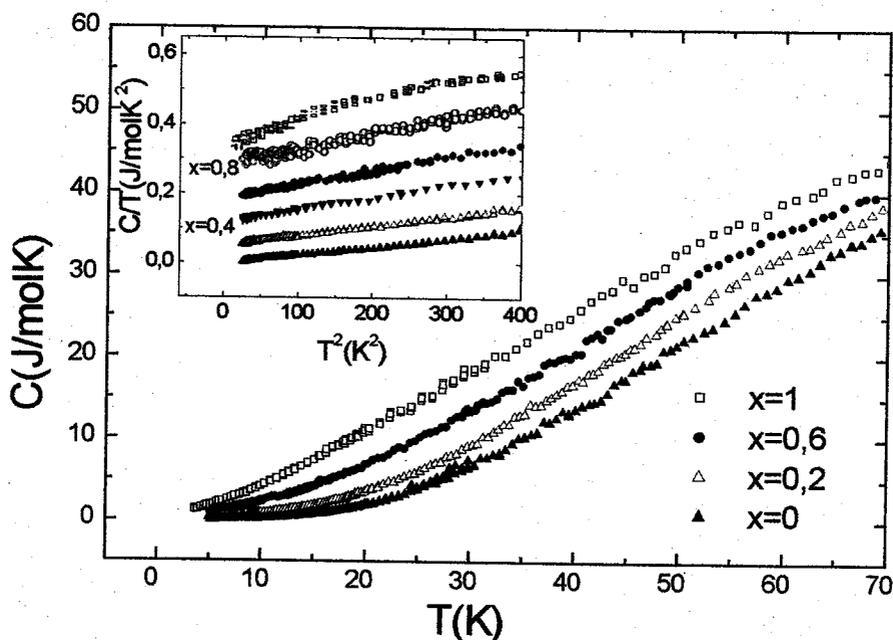


Fig III.1.6- Calor específico molar na série  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$ . No destaque temos a dependência  $C/T$  vs  $T^2$ .

Tabela III.1.3 - Coeficientes  $\gamma$  e  $\beta^*$  para a série  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$ .

Conc. (x)	$\beta^*$ (mJ/molK <sup>4</sup> ) ( $\pm 2\%$ )	$\gamma$ (mJ/molK <sup>2</sup> ) ( $\pm 3\%$ )	$\gamma^2$ $10^4$ (mJ/mol K <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> ( $\pm 6\%$ )
0	0,248	5,5	0,003
0,2	0,278	50	0,25
0,4	0,345	120	1,44
0,6	0,390	188	3,53
0,8	0,468	275	7,56
1,0	0,683, 0,621 [2]	340	11,56

Podemos observar também que  $\gamma$  aumenta suavemente com o aumento da concentração de Yb. Este resultado já era previsto pelas medidas de resistividade, onde observamos para  $x \geq 0,4$  o

efeito de coerência com um aumento no coeficiente  $A$ , refletindo a mudança na massa efetiva dos elétrons e conseqüentemente na densidade de estados. Assim, os valores do parâmetro  $A$ , da dependência  $AT^2$  encontrada na resistividade para  $x \geq 0,4$  podem ser relacionados com o coeficiente eletrônico  $\gamma$  da tabela III.1.3 ( $A \sim \gamma^2$ ), como é mostrado a seguir na figura III.1.7:

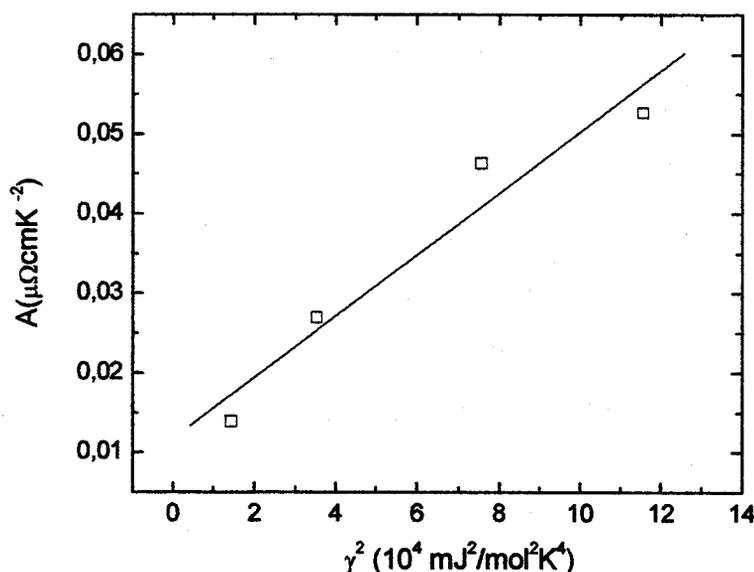


Fig III.1.7- Dependência do coeficiente  $A$  da resistividade vs  $\gamma^2$  para  $x \geq 0,4$ .

A relação  $A/\gamma^2$  tem sido encontrada em muitos sistemas FP na ordem de  $10^{-5}$ . Por outro lado, para muitos metais de transição e sistemas com valores de  $T_K$  alto (da ordem de 100K) como em  $\text{CeSn}_3$  e  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  [23] tem sido encontrado  $A/\gamma^2 \sim 10^{-6}$  tal como para o nosso sistema. Argumenta-se que esses dois valores diferentes para a relação  $A/\gamma^2$  se devem à contribuição de diferentes mecanismos de espalhamento [23].

Já para o coeficiente  $\beta^*$  a mudança (ou valor diferente com respeito ao composto com  $x=0$ ) ao longo da série poderia estar associada a uma variação na temperatura de Debye ( $\theta_d$ ) ou poderia ter origem em outras contribuições. Assim, um estudo feito [2-4] nos compostos  $\text{YbCuAl}$  e  $\text{LuCuAl}$  conclui pela similaridade da contribuição dos fônons para temperaturas menores que 60K, atribuindo a diferença no valor de  $\beta^*$  obtido em baixas temperaturas  $T < 20\text{K}$  a uma contribuição extra do calor específico eletrônico ao termo  $T^3$ . R Pot et. al [2] argumentam que

esta contribuição dos elétrons ao termo  $T^3$  é possível quando temos uma densidade eletrônica alta, com uma dependência muito forte da energia perto do nível de Fermi:

$$C = \gamma T - A \left( \frac{(D'(\epsilon_F))^2}{D(\epsilon_F)} - \frac{7}{5} D''(\epsilon_F) \right) T^3 \quad (\text{III.1.2})$$

Considerando um espectro de quasi-partículas fermionicas com simetria em relação ao nível de Fermi  $\epsilon_F$  o que implica em que  $D(\epsilon_F)$  (densidade de estados no nível de Fermi) seja um máximo ou mínimo ( $D'(\epsilon_F) \cong 0$ ), teríamos para a contribuição eletrônica ao calor específico:

$$C_e = \gamma T + A \frac{7}{5} D''(\epsilon_F) T^3 \quad (\text{III.1.3})$$

Comparando com o valor de  $\beta$  para o composto LuCuAl, obteve-se um valor para  $D''(\epsilon_F) = 8.10^{62} \text{ J}^3$ . Um valor próximo para  $D''(\epsilon_F)$  foi obtido com medições de magnetização em alto campo (B) e a baixas temperaturas na amostra YbCuAl considerando a dependência da magnetização em função do campo magnético em  $T=0$  [2], o que sugere que a mudança do  $\beta^*$  estaria associada a uma contribuição do termo  $T^3$  no calor específico eletrônico. A contribuição do CC, como foi mostrado no capítulo I, em baixas temperaturas  $T \ll \Delta$ , é expressa através de um termo  $T^2 \exp(-T/\Delta)$  e não com dependências lineares ou cúbicas. Além disso, a análise de dados de calor específico e magnetização para o YbCuAl são compatíveis com um estado  $J=7/2$ . Neste sentido, a suposição da influência do CC poderia ser descartada. Uma mudança da contribuição dos fônons com a diluição poderia ser possível, mais em geral é pouco provável. Por outro lado a contribuição Kondo poderia ter alguma influência no termo  $T^3$  na região de temperaturas entre 15K-20K. Em conclusão o termo eletrônico, mudanças no espectro de fônons ou a contribuição Kondo poderiam ser a (as) causa(s) da mudança no coeficiente  $\beta^*$ .

Para os compostos com Yb temos a contribuição magnética, além da contribuição eletrôn-fônon. Esta pode ser encontrada aproximadamente subtraindo o calor específico de um composto de referência (por exemplo o YCuAl que apresenta uma contribuição de elétrons e fônons similar ao LuCuAl). Assumimos como aproximação que a contribuição de fônons para toda a série é a mesma que a do composto YCuAl, o qual apresenta um comportamento de acordo com a dependência  $C = \gamma T + \beta T^3$ . Aqui consideramos que o sistema YbCuAl não apresenta contribuições do CC na região de interesse ( $T < 80\text{K}$ ). Como foi comentado na introdução deste tópico e, no parágrafo anterior, os resultados obtidos para o composto YbCuAl só são compatíveis com um

estado fundamental  $J=7/2$ . Então, seria contraditório considerar o CC. Medidas de espalhamento de nêutrons também dão suporte a esta hipótese, mostrando a ausência de CC [4]. Assim, o parâmetro mais importante a ser determinado em  $C_{mag}$  ( $C_{mag} = C_{Y_{1-x}Yb_xCuAl} - C_{YCuAl}$ ), é a temperatura de Kondo ( $T_K$ ). O resultado pode ser observado na figura III.1.8.

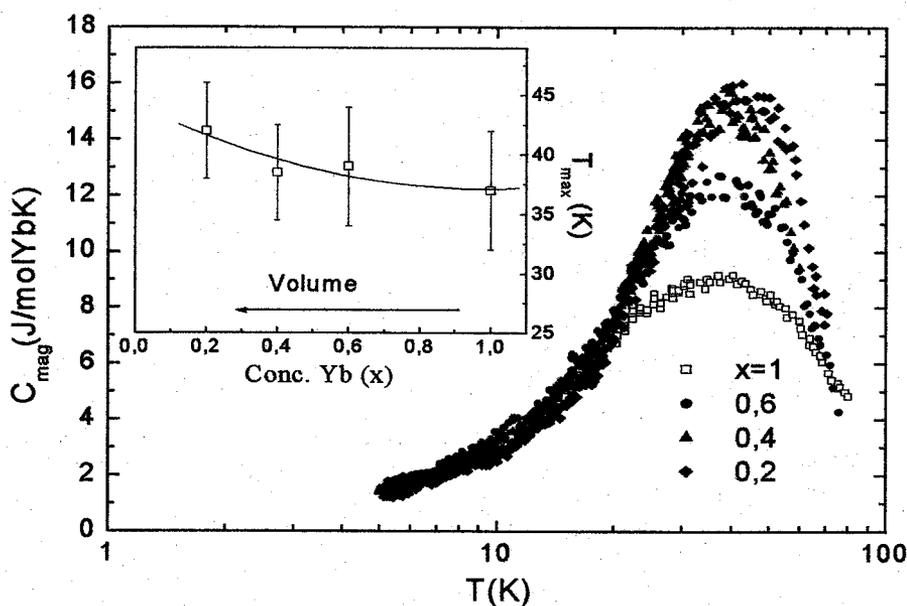


Fig III.1.8- Contribuição magnética ao calor específico em algumas amostras da série  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$ . No destaque é mostrada a estimativa do  $T_{max}$  em função da concentração de Yb ( $x$ ).

Um valor aproximado para a temperatura de Kondo  $T_K$  poderia ser obtido levando em conta o modelo de Rajan [24], considerando  $J=7/2$  (ver introdução deste tópico) que estabelece uma relação entre a temperatura do máximo em  $C_{mag}$  e  $T_K$  ( $T_{max} \approx 0,58T_K$  para  $J=7/2$ ). Neste caso (figura III.1.9) observamos que a posição do máximo se desloca levemente para temperaturas mais altas com a diluição com Y.

Assim, no destaque da figura a variação de  $T_{max}$  corresponde a  $T_K$  variando de 66K para  $x=1$  até 72K para  $x=0,2$ , seguindo o aumento do volume e com erros estimados em 10%. A seguir analisamos os dados de magnetização, que podem também fornecer outras informações.

### III.1.4 Magnetização.

As medidas de magnetização mostram essencialmente o mesmo resultado obtido por outros autores [1] nesta mesma série de compostos: o efeito da substituição química por Y provoca

redução dos valores da magnetização  $[M/H(\text{emu/mol f.u})]$ , sendo que o comportamento geral não é alterado: um paramagnetismo tipo Curie-Weiss acima da temperatura característica  $T_{\text{SKC}} \approx 12\text{K}$ , e um paramagnetismo de Pauli para baixas temperaturas (o aumento para  $T < 10\text{K}$  é atribuído à presença de impurezas ou uma pequena proporção de outra fase, como foi argumentado em outros trabalhos [1]). O resultado geral é mostrado na figura III.1.9.

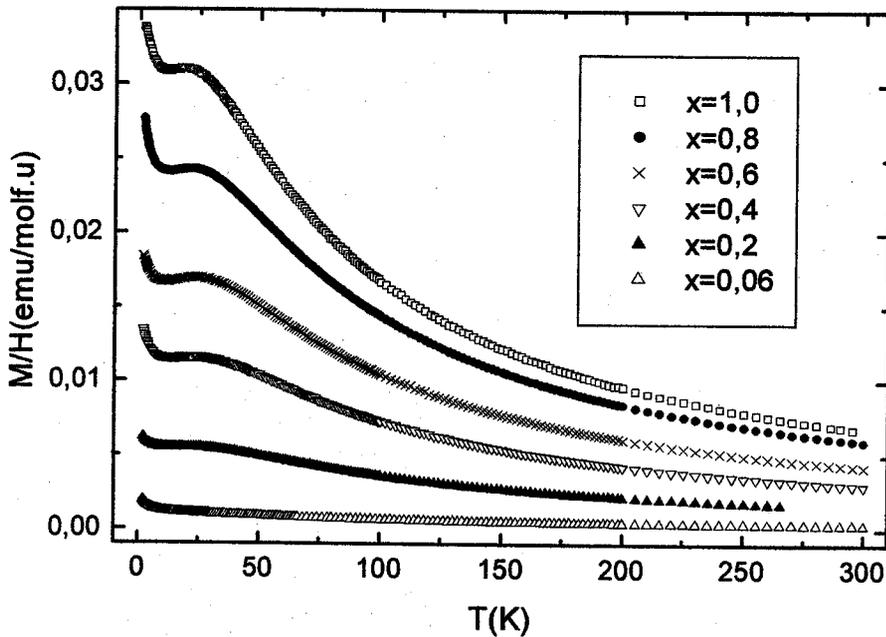


Fig III.1.9- Magnetização na série  $Y_{1-x}Yb_xCuAl$ .

A figura III.1.9 mostra que o máximo só se observa para as amostras com  $x \geq 0,2$ , mas o ajuste dos dados de alta temperatura com a lei de Curie-Weiss mostram um momento magnético efetivo próximo ao valor teórico esperado para o  $Yb^{3+}$  ( $\mu_{\text{eff}} \approx 4,5\mu_B$ ) em toda a série.

Uma análise detalhada dos resultados usando o modelo de Rajan [24], onde o valor  $\chi(0)$  pode ser relacionado com a temperatura de Kondo  $T_K$  ( $T_K \propto T_0$ ), por:

$$\chi(0) = \frac{N_A v (v^2 - 1) g_J^2 \mu_B^2}{24 \pi k_B T_0} \tag{III.1.4}$$

onde  $v$  é a degenerescência do estado fundamental e  $g_J$  é o fator de Landé. Considerando que o aumento em baixas temperaturas é devido a impurezas, assumimos  $\chi(0) \approx \chi(10\text{K})$ . Obtemos então

que  $\chi(0)$  decresce de 0,0308 emu/molYb para  $x=1$  até 0,0275 emu/molYb para  $x=0,2$ , o que corresponde a um aumento de aproximadamente 10% no parâmetro  $T_K$ , confirmando a tendência observada a partir de  $C_{mag}$  e dos valores de  $A$  e  $\gamma$ .

### Discussão

O resultado das medidas de resistividade mostra um comportamento de rede de Kondo para  $x \geq 0,4$  com uma diminuição da resistividade a baixas temperaturas a partir de 70K aproximadamente, e uma dependência  $AT^2$  característica para o comportamento LF. Ao redor de  $x=0,3$  há uma mudança de regime, provavelmente para impureza de Kondo. Os valores do coeficiente 'A' mostram um aumento com a concentração de Yb ( $x$ ), seguindo uma relação com o coeficiente eletrônico de acordo com  $A/\gamma^2 \sim 10^{-6}$ , a qual tem sido encontrada em outros SKC[23].

A análise dos dados de calor específico para  $T < 20$  K resulta em valores de  $\gamma$  característico de compostos como FP moderados, de 340mJ/molYbK<sup>2</sup> para  $x=1$  até 250 mJ/molYbK<sup>2</sup> para  $x=0,2$ . Assim, é esperado uma pequena mudança nos valores de  $T_K$  seguindo a proporcionalidade  $\gamma \sim 1/T_K$  [2]. Este comportamento para o coeficiente de Sommerfeld complementa o resultado de medidas de calor específico sob pressão em YbCuAl, as quais mostram um aumento de  $\gamma$  na razão de 12 mJ/molK<sup>2</sup>/Kbar [25,26], que é equivalente ao efeito de uma 'pressão negativa' de 7,5 Kbar com a diluição de Y, até a concentração de  $x=0,2$ . Por outro lado, uma estimativa do  $T_K$  [11] a partir do  $T_{max}$  na contribuição magnética do calor específico (Fig III.1.9) também aponta para um pequeno aumento com a diluição com Y.

Assim, os resultados obtidos pela resistividade, calor específico e magnetização em conjunto, indicam um pequeno aumento do valor do  $T_K$  com a diluição com Y (ou expansão de volume) complementando os experimentos de resistividade sob pressão [4] e substituição química por Sc[1], no composto YbCuAl. Estes resultados mostram que a substituição química, embora provoque desordem no sistema, é similar ao efeito de pressão (a ponto de complementar dados experimentais obtidos com aplicação de pressão) e é um método válido para alterar o produto  $n_f J$ .

Nossos resultados mostram também que este composto apresenta o comportamento "esperado" para sistemas de Yb, no que concerne ao aumento do  $T_K$  com expansão de volume e conseqüente aumento de  $n_f J$ .

### III.2-Propriedades magnéticas e de transporte da série $\text{YbNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}$ .

#### III.2.1-Preparação e caracterização das amostras.

Foi preparada a série de compostos  $\text{YbNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}$  com  $x = 0, 0,2, 0,5$  e  $0,8$ . Da mesma forma que para a série  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CuAl}$ , é importante destacar os problemas de evaporação do Yb e controle da estequiometria apresentados na preparação destas amostras. Usamos a mesma metodologia já descrita no estudo do sistema  $\text{YbCuAl}$  em diluição com Y e as amostras foram colocadas também em tratamento térmico a  $700^{\circ}\text{C}$  por 7 dias. O resultado da difração de raios-X mostra a formação da estrutura hexagonal tipo  $\text{ZrNiAl}$  em todas as amostras. Como exemplo, mostramos na figura III.2.1 o difratograma da amostra com  $x=0,8$ . A análise dos difratogramas de todas as amostras, através da indexação dos picos, permitiu fazer estimativas dos parâmetros de rede, que resumimos na tabela III.2.1. Nestes resultados observamos um aumento do volume da célula unitária com a concentração de Cu ( $x$ ), conforme mostra a Fig III.2.2. Também temos um decréscimo no parâmetro 'a' e um aumento no parâmetro 'c' para  $x=0,8$  e  $x=1,0$ . Para a amostra com  $x=0$  os parâmetros obtidos estão em boa aproximação a dados da literatura [5].

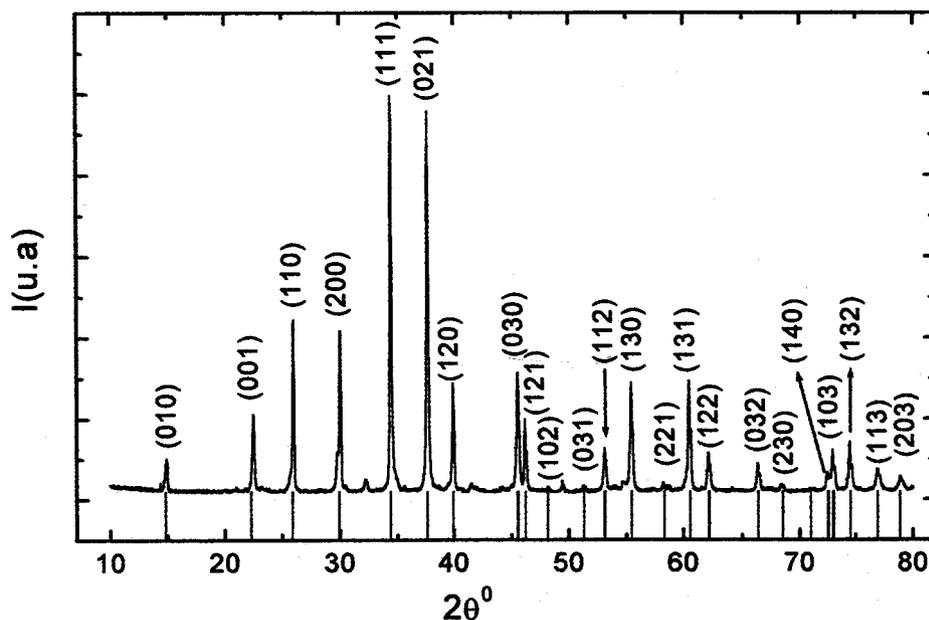


Fig III.2.1- Difratograma de raios-X da amostra com  $x=0,8$ . As linhas são uma simulação com os parâmetros  $a=6,895 \text{ \AA}$  e  $c=3,985 \text{ \AA}$

Tabela III.2.1- Parâmetros de rede e volume da célula unitária para a série YbNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al.

Conc. x	a (Å) (±0,4%)	c (Å) (±0,7%)	V (Å <sup>3</sup> ) (±1%)
0	6,948	3,774	157,8
0,2	6,959	3,789	159,4
0,5	6,994	3,829	162,2
0,8	6,895	3,985	164,1
1,0	6,931	3,992	166,1

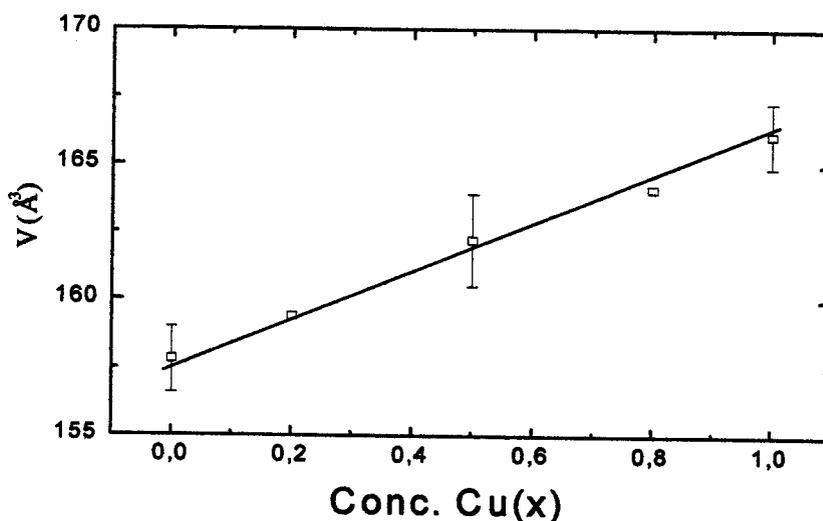


Fig III.2.2- Volume da célula unitária com a concentração de Cu (x).  $\Delta V/V \sim 5\%$ .

### III.2.2-Resistividade

O resultado das medidas de resistividade no intervalo de temperaturas 1,5K-300K em algumas amostras da série é mostrado na figura III.2.3. Na mesma observamos um aumento da resistividade para baixas temperaturas, e um mínimo alargado, possivelmente associado à contribuição Kondo. Para  $x=0$  temos um máximo em  $T=3K$  devido à transição antiferromagnética [5,6], a qual foi observada só neste composto. Já para  $x=0,8$  observamos um máximo alargado na região de 50K e 70K, possivelmente devido a contribuição do CC, e também um aumento pronunciado em baixas temperaturas, o que poderia ser atribuído à desordem na rede cristalina como já foi observado em outros sistemas de Yb [28].

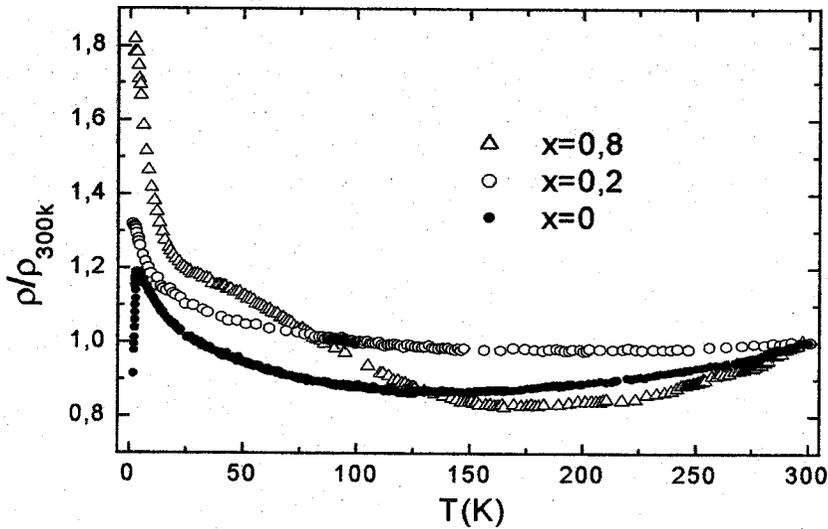


Fig III.2.3- Resistividade na forma normalizada na série YbNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al.

O efeito de CC poderia ser melhor definido a partir da contribuição magnética. Com este objetivo foram preparados os compostos isoestruturais não-magnéticos YNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al e, a contribuição magnética na resistividade é obtida então por:  $\rho_{mag} = \rho_{YbNi_{1-x}Cu_xAl} - \rho_{YNi_{1-x}Cu_xAl}$ . O resultado mostra a presença de duas regiões com dependência logarítmica  $-\ln T$ , característico do efeito Kondo juntamente com o CC (ver Capítulo I), como é mostrado a seguir na figura III.2.4:

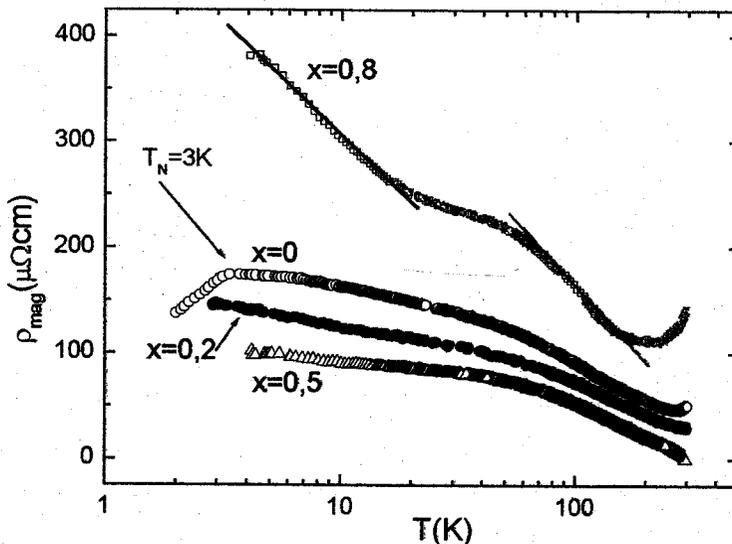


Fig III.2.4- Contribuição magnética da resistividade na série YbNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al, mostrando duas regiões com dependência  $-\ln T$  para todas as amostras.

A temperatura limite entre as duas regiões define, aproximadamente, a separação dos níveis de CC que, neste caso, estaria entre 60 e 70K. Para confirmar este resultado precisaríamos de outras técnicas como o calor específico e a magnetização.

### III.2.3- Calor específico

O resultado das medidas de calor específico é mostrado na forma de  $C/T$  vs  $T$  na figura III.2.5, na qual podemos observar com detalhes no destaque um aumento em baixas temperaturas, atribuído ao efeito Kondo.

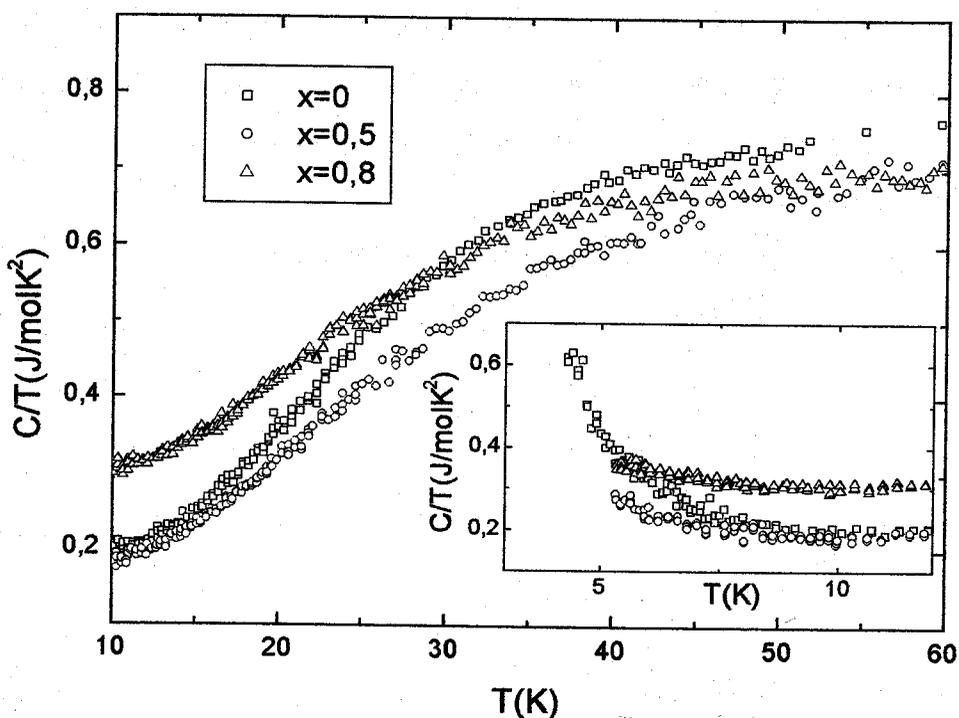


Figura III.2.5- Curvas  $C/T$  vs  $T$  em amostras da série  $YbNi_{1-x}Cu_xAl$ . No destaque temos a contribuição Kondo em baixas temperaturas.

Seguindo esta dependência, e considerando a não existência de transições magnéticas para as amostras com  $x=0,2$ ,  $0,5$  e  $0,8$ , ou, se existirem, só a temperaturas muito baixas (medidas de resistividade não indicam transição magnética até  $T=1,5K$ , no entanto poderá ser comprovado

também com medidas de magnetização), é esperado então, uma diminuição no  $T_K$  com a diluição com Cu.

Uma simulação dos dados foi feita levando em consideração as diferentes contribuições: eletrônica ( $\gamma T$ ), Kondo ( $T_K$ ) (considerando o modelo de Rajan para  $J=1/2$  [23]), fônons ( $\theta_d$ ), e CC ( $\Delta$ ) com 4 dubletos, correspondentes à abertura do íon  $Yb^{3+}$  com simetria hexagonal [ver capítulo I.1], e com a mesma metodologia já usada no estudo de outras séries [17]. O resultado é mostrado na tabela III.2.2 .

Tabela III.2.2- Parâmetros obtidos pela simulação dos dados de calor específico da série  $YbNi_{1-x}Cu_xAl$ .  $\Delta_2$  e  $\Delta_3$  são estimativas dos parâmetros.(+) Estimativa a partir de  $C_{mag}$  [5,6].

Conc. Cu(x)	$\gamma$ (mJ/molK <sup>2</sup> ) (±10 mJ/molK <sup>2</sup> )	$\theta_d$ (K) (±20K)	$T_K$ (K) (±20%)	$\Delta_1$ (K) (±10K)	$\Delta_2$ (K), $\Delta_3$ (K)
0	50	245	10 <sup>+</sup>	90	120, 300
0,2	80	275	6,5	90	105, >300
0,5	85	275	5,7	90	150, 250
0,8	230	340	4,3	90	130, 150
1,0	340	310	66 [2,3]	?	?

Da tabela III.2.2 concluímos que o CC não é alterado significativamente, com o primeiro nível excitado situado em 90K para  $x < 1$ , já que o composto com  $x=1$  apresenta um comportamento diferente. A resistividade já mostrava o CC com a mesma ordem de separação. O coeficiente de Sommerfeld ( $\gamma$ ) cresce substancialmente para  $x=0,8$ , o que pode ser devido possivelmente a mudanças na densidade de estados com a substituição por Cu. No entanto, para as concentrações  $0 \leq x \leq 0,5$  não muda significativamente. A estimativa do  $T_K$  foi feita a partir do  $C_{mag}$  para  $x=0$  e, para as outras concentrações ( $T > 5K$ ) foi usado o modelo de Rajan para  $J=1/2$  [23], considerando a ausência de magnetismo nas medidas de resistividade dos compostos com  $0 < x \leq 0,8$  até 1,5K. A mesma diminui com o aumento do conteúdo de Cu (aumento do volume da célula unitária). Este comportamento é normalmente observado em compostos de Ce [29], embora para os compostos de Yb se espere o contrário. Deste resultado concluímos que há uma diminuição do produto  $Jn_f$  com o aumento do volume da célula unitária até a concentração de  $x=0,8$ . Assim, embora poderíamos ter um aumento na densidade de estados, a diminuição do  $T_K$

deveria estar associada à diminuição predominante na constante de acoplamento ( $J$ ) como resultado do aumento do volume. O aumento na temperatura de Debye mostra uma possível mudança no espectro de fônons para a amostra com  $x=0,8$ , o qual poderia estar relacionado com a mudança no comportamento dos parâmetros de rede (ver tabela III.2.1). Na figura III.2.6 é mostrada uma comparação entre a simulação e os dados experimentais como exemplo, para o composto com  $x=0,5$ .

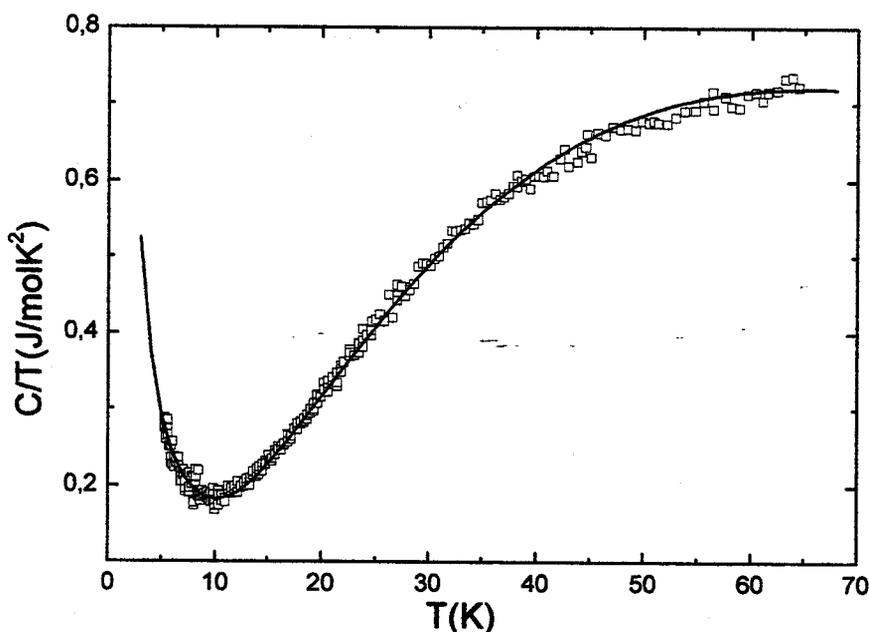


Fig III.2.6- Calor específico na forma de dependência  $C/T$  vs  $T$  para o composto  $x=0,5$ . A linha é uma simulação usando os parâmetros da tabela III.2.2.

### III.2.4-Magnetização

Para um estudo mais completo neste sistema e com o objetivo de complementar os resultados do calor específico e resistividade, realizamos medidas de magnetização na série. Os resultados são dados na figura III.2.7. Sinais de ordenamento magnético só foram observados para o composto com  $x=0$  até a temperatura de 1,8K, confirmando o resultado da resistividade.

O ajuste dos dados acima de 60 K com a lei de Curie permitiu estimar o momento magnético efetivo  $\mu_{\text{eff}} \approx 4,4 - 4,7\mu_B$ , perto do valor  $4,5 \mu_B$  para o íon  $\text{Yb}^{3+}$  livre.

Para temperaturas abaixo de 60 K, temos um desvio do comportamento de Curie o que é atribuído a efeitos do campo cristalino. Assim considerando a abertura do campo cristalino do

$\text{Yb}^{3+}$  com momento angular  $J=7/2$  em 4 dubletos e efeitos do campo molecular [30] ( $1/\chi=1/\chi_{CC}-\lambda$ , onde  $\lambda$  é o parâmetro do campo molecular), podemos fazer uma análise dos dados usando o Hamiltoniano do sistema hexagonal (I.1.4) e as fórmulas I.1.15 a I.1.20, o que nos permite obter os parâmetros do CC mostrados na tabela III.2.3.

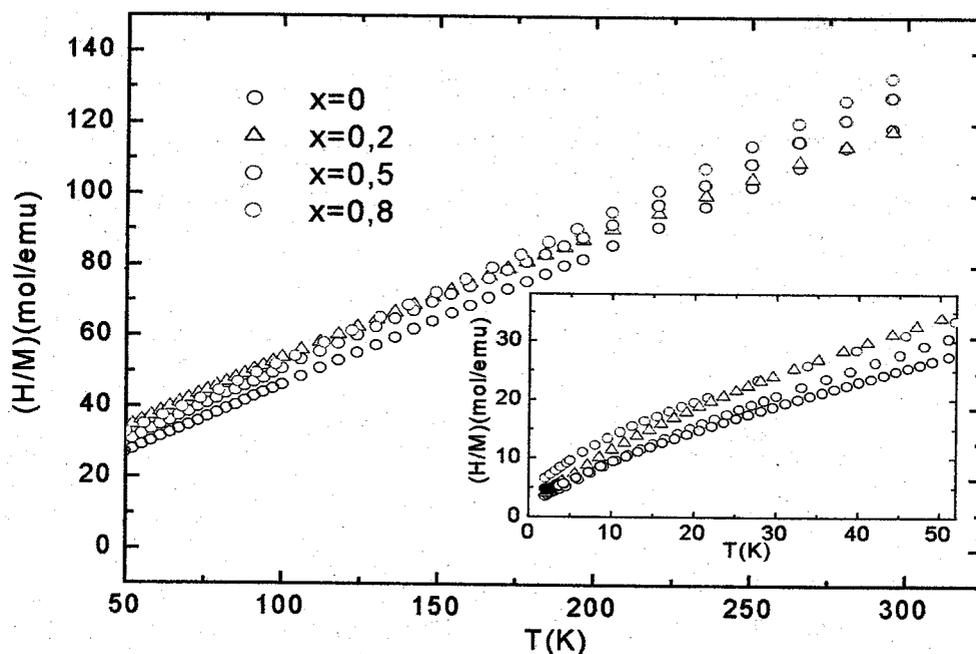


Fig III.2.7- Resultados das medidas de magnetização na série  $\text{YbNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}$ . No destaque é mostrada a região de baixas temperaturas.

Tabela III.2.3- Parâmetros obtidos das medidas de magnetização.

Con. Cu(x)	X	Y	W	$\Delta_1$ (K)	$\Delta_2$ (K)	$\Delta_3$ (K)
0	-0,5	0,80	-25	93	156	264
0,5	-0,4	0,58	-30	99	121	300
0,8	-0,4	0,54	-32	91	135	320

De forma geral, poderia haver mais de um conjunto de parâmetros  $X$ ,  $Y$ ,  $W$  e  $\lambda$  que pode ajustar ou simular os dados. Por esse motivo só a abertura  $\Delta_1$  pode ter um valor mais próximo do real, enquanto,  $\Delta_2$  e  $\Delta_3$  são somente uma estimativa. Na figura III.2.8 é mostrado o resultado da simulação com os parâmetros da tabela III.2.3 para o composto com  $x=0,8$ . Para  $x=0$  incluímos o

parâmetro do campo molecular ( $\lambda = -4$ ), e o sinal negativo é indicativo de interação antiferromagnética [5,6]. Os parâmetros do campo cristalino obtidos para  $x=0$  mostram um primeiro estado excitado dubleto quase puro:  $|\Psi_1\rangle = |7/2, 5/2\rangle$  perto de 90K, e do valor  $Y=0,8$  concluímos a importância do termo de segunda ordem  $B_2^0$ . Para  $x=0,2$  não conseguimos um bom ajuste, e uma análise posterior neste composto é necessária.

Nas outras amostras o primeiro estado excitado é formado por um dubleto  $|\Psi\rangle = |7/2, 3/2\rangle$  também perto de 90-100 K, e não são observadas mudanças notáveis nos parâmetros  $X$  e  $Y$ .

Finalmente, podemos concluir que a posição do primeiro nível excitado ao redor de 90K a 100K, está em boa concordância com os resultados de calor específico e resistividade.

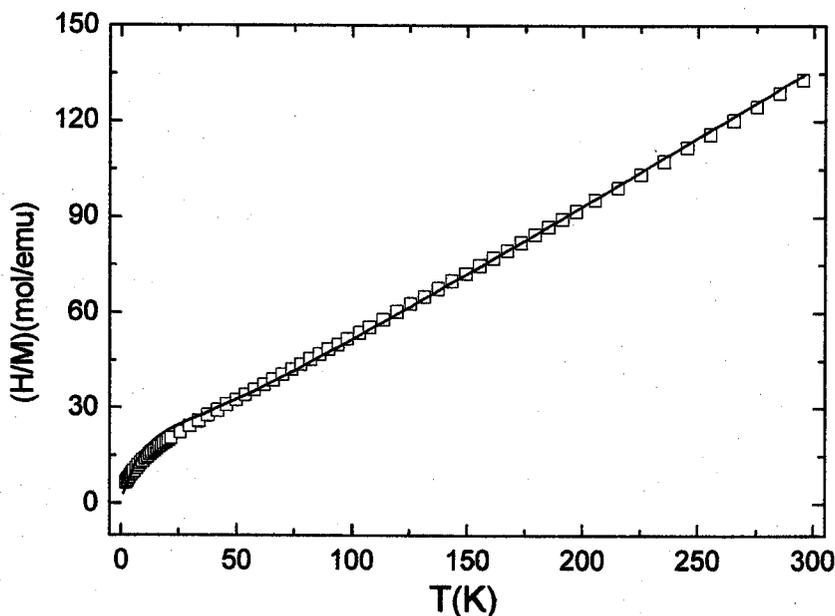


Fig III.2.8- Curva  $M/H^{-1}$  vs T para o composto com  $x=0,8$ . A linha é uma simulação com os parâmetros de CC da tabela III.2.3.

**Discussão.**

A determinação da contribuição magnética da resistividade mostra duas regiões com dependência  $-\ln T$ , característica do comportamento Kondo na presença de CC. Seguindo o

modelo de Cornut e Coqblin [ver Capítulo I], a região de mudança das inclinações (ver Fig III.2.4) define a posição do nível de CC em aproximadamente entre 60K e 70K. Contudo, a razão da inclinação das retas ( $C_{AT}/C_{BT}$ )  $T > 120K$  e  $T < 70K$  (2,8 para  $x=0$  e  $x=0,2$  e 1,10 para  $x=0,8$ ) não indica a relação esperada para a configuração dubleto-dubleto do estado fundamental-primeiro nível excitado de CC em algumas amostras, exceto para  $x=0,5$  ( $C_{AT}/C_{BT} = 5,2$ ) (valor próximo ao esperado  $C_{AT}/C_{BT} = 5,0$ ). A simulação dos dados de magnetização forneceu os parâmetros  $X$  e  $Y$ , os quais caracterizam a contribuição dos termos de quarta, sexta e segunda ordem no Hamiltoniano do CC (I.1.4), e os mesmos não mostram uma mudança significativa ao longo da série, como foi observado na tabela III.2.3. A posição do primeiro nível excitado em 90K está de acordo com os resultados do calor específico (ver tabela III.2.2) e da resistividade. Por último, em correspondência com os valores obtidos para  $X$  e  $Y$ , as funções associadas aos diferentes níveis de CC é para o estado fundamental de  $x=0$ :  $|\Psi_1\rangle = |7/2, J_z = \pm 5/2\rangle$ , a qual muda para  $|\Psi\rangle = |7/2, J_z = \pm 3/2\rangle$  nas outras amostras.

A simulação dos dados de calor específico mostra a configuração dubleto-dubleto em todos os compostos da série com um primeiro dubleto excitado em 90K para  $0 \leq x \leq 0,8$ . O coeficiente eletrônico  $\gamma$  experimenta um aumento notável para o composto  $x \geq 0,8$ , o qual poderia ser devido a mudanças na densidade de estados provocado pela substituição do Ni pelo Cu. O resultado do calor específico mostrado na tabela III.2.2 mostra uma redução continua dos valores de  $T_K$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) com a diluição com Cu, juntamente com o aumento do volume, como observado em compostos de Ce.

Dos valores do coeficiente eletrônico ( $\gamma$ ), da temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) e da temperatura de Kondo ( $T_K$ ) dividimos a série em duas regiões correspondentes a SKC e de momento magnético localizado (MML). A região de transição coincide com a mudança nos parâmetros de rede (ver tab III.2.1). Contudo, possivelmente, os efeitos de mudança na estrutura de banda com a substituição do Ni pelo Cu sejam mais importantes que efeitos de volume neste sistema na região entre  $x=0,8$  e  $x=1$ . O resultado geral é mostrado no diagrama da figura III.2.9.

Finalmente, esta série mostra que o Yb apresenta as mesmas tendências para  $T_K$  com a variação de volume (e de  $n_s J$  como consequência) que as observadas usualmente para compostos de Ce. Este comportamento parece estar associado ao fato do YbNiAl ser um composto que

apresenta ordenamento magnético. No entanto, deve-se ressaltar aqui que pode haver alterações substanciais na estrutura eletrônica da série com a diluição com Cu.

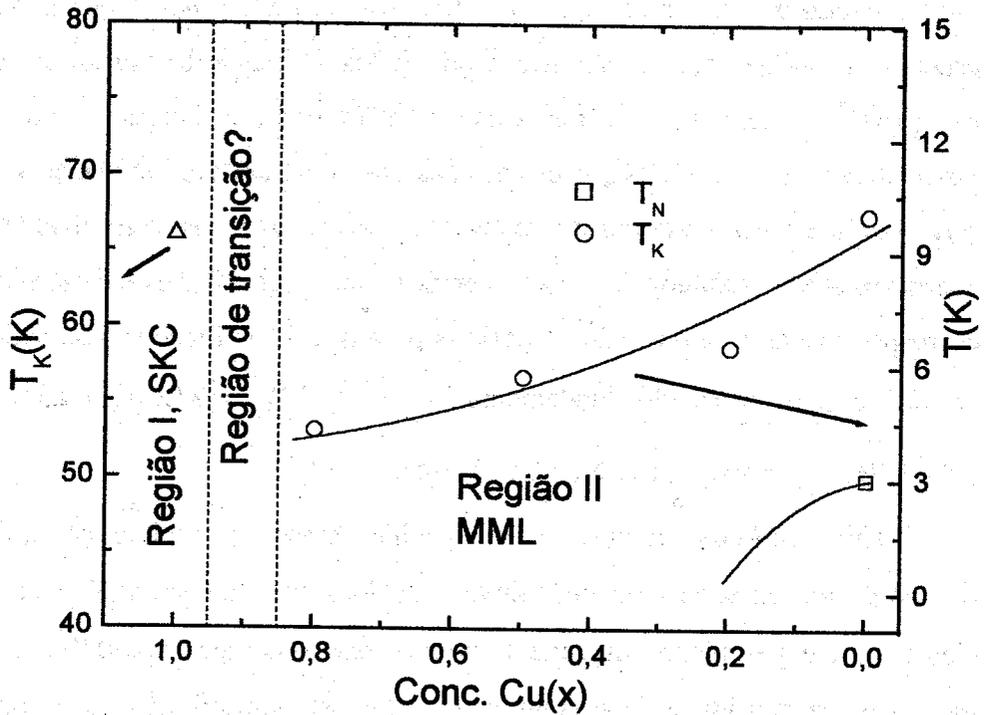


Figura III.2.9- Diagrama de comportamento dos compostos da série  $\text{YbNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}$ . Destacando duas regiões: SKC e de momento magnético localizado (MML).

### III.3- Propriedades magnéticas e de transporte do sistema $\text{YbInNi}_{4-x}\text{Cu}_x$ .

#### III.3.1- Preparação das amostras e caracterização por raios-x.

As amostras com  $x = 0, 0,5; 1, 2, 3$  e  $4$  foram preparadas por fusão em forno de arco em atmosfera de argônio. A metodologia de preparação foi semelhante à descrita na preparação da série  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CuAl}$ , com a diferença de que não foi necessário repetir a preparação das amostras. Foi realizado tratamento térmico em  $700\text{ }^\circ\text{C}$  pelo período de 7 dias em tubo selado de quartzo e ambiente de argônio. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, mostrando a formação da estrutura cúbica tipo  $\text{AuBe}_5$  para toda a série. A estrutura é formada por átomos de Yb na posição  $(0,0,0)$ , os de In  $(0,25; 0,25; 0,25)$  e o metal de transição Ni,Cu  $(0,625; 0,625; 0,625)$  como é mostrado a seguir [11]:

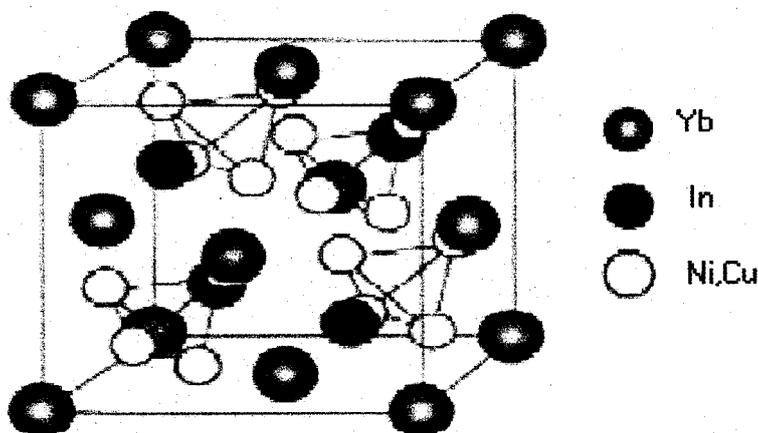


Figura III.3.1 1- Estrutura tipo  $\text{AuBe}_5$  nos compostos de  $\text{YbIn}(\text{Cu},\text{Ni})_4$

Uma análise dos difratogramas de raios-X mostrou a formação da fase cúbica  $\text{AuBe}_5$  em todas as amostras em correspondência com a amostra conhecida com  $\text{YbInNi}_4$  [11]. O difratograma obtido para este composto é mostrado a seguir na figura III.3.2. Como pode ser observado na figura anterior temos a presença de um pico não identificado, provavelmente associado a uma fase espúria, a qual, na mesma ou em menor proporção, se encontrava presente nas outras amostras da série.

A análise dos difratogramas em toda a série forneceu os parâmetros de rede, cujos resultados são mostrados na tabela III.3.1.

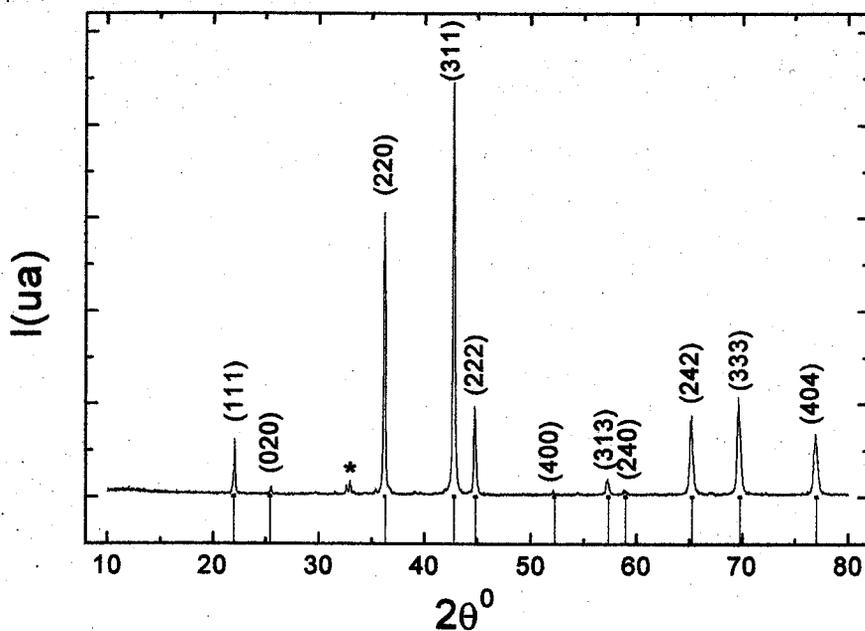


Fig III.3.2- Difratoograma de raios-X na amostra YbInNi<sub>4</sub>. As linhas são uma simulação com o parâmetro de rede a=7,005 Å. (\* Pico não identificado).

Tabela III.3.1- Parâmetros de rede e volume da célula unitária para a série YbInNi<sub>4-x</sub>Cu<sub>x</sub>.

Conc (x)	a (Å) (±0,2%)	V (Å <sup>3</sup> )(±0,7%)
0	7,005	344
	6,980 [11]	
0,5	7,026	347
1,0	7,043	349
2,0	7,072	354
3,0	7,107	359
4,0	7,140	364
	7,150 [12]	

Podemos notar um aumento do volume da célula unitária com o aumento da concentração de Cu, sendo que para os valores extremos de concentração, x=4 e x=0, temos valores próximos aos da literatura [11,12].

### III.3.2- Resistividade.

O resultado das medidas de resistividade mostrou valores absolutos da mesma ordem de grandeza ( $120\mu\Omega\text{cm}$ - $250\mu\Omega\text{cm}$ ) em todas as amostras. Na figura III.3.3 é mostrado o resultado na amostra com  $x=0$ . A queda na resistividade para temperaturas abaixo de 20K aproximadamente é devido a efeitos de CC. Além disto, apresenta outra queda mais acentuada ao redor de 3K consistente com a transição ferromagnética [11]. De acordo ao modelo de Cornut e Coqblin [31] a queda na resistividade devido ao CC ocorre a uma temperatura próxima de  $0,7\Delta$ , onde  $\Delta$  é a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do CC, de forma que para o  $\text{YbInNi}_4$  teríamos o primeiro nível excitado em  $\Delta\sim 30$  K.

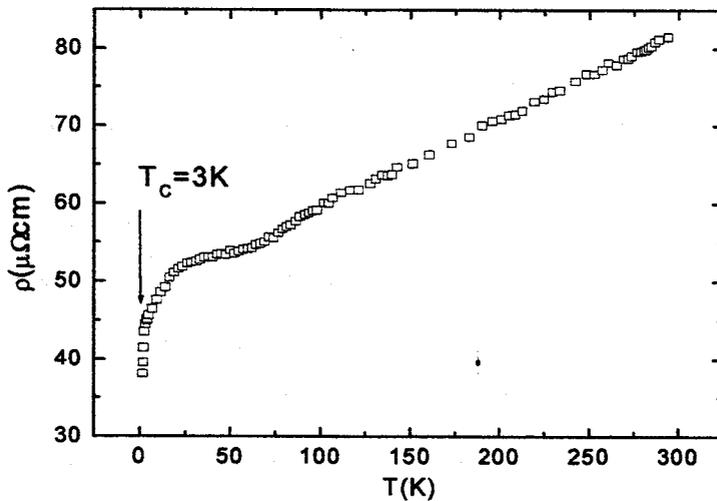


Fig III.3.3- Resistividade na amostra com  $\text{YbInNi}_4$  ( $x=0$ ).

Para os outros compostos da série a resistividade não muda significativamente com a temperatura e ainda apresenta outras características como é mostrado na figura III.3.4. Para  $x=0,5$  e 1,0 temos um comportamento tipo impureza de Kondo com um aumento da resistividade na região de baixas temperaturas e um mínimo ao redor de 30 K. As amostras com  $x=2$  e  $x=3$ , mostram um comportamento diferente, possivelmente associado à desordem cristalográfica. O composto  $\text{YbInCu}_4$  ( $x=4$ , não mostrado), apresentou uma queda na região entre 60K e 70K, de acordo a literatura [9,12], devido à transição isoestrutural de valência.



Este valor da razão de inclinações não é compatível com os esquemas possíveis, assumindo já o primeiro estado de CC em 32K. Contudo, a configuração mais próxima é a dubleto-dubleto-quarteto com  $C_{AT}/C_{BT} = 4,2$  (Para a configuração dubleto-quarteto-dubleto  $C_{AT}/C_{BT} = 1,8$ ). Já na amostra com  $x=1$ , temos as regiões com dependência  $-\ln T$  ( $T < 70$  K,  $70K < T < 300K$ ). Neste caso, se acharmos a razão de inclinação da reta em alta temperatura, com respeito à de baixa temperatura obtemos:

$$\frac{C_{AT}}{C_{BT}} \approx 5,1 \quad \left( \text{Para dubleto-dubleto: } \frac{C_{AT}}{C_{BT}} = \frac{\lambda_1^2 - 1}{\lambda_0^2 - 1} = \frac{15}{3} = 5,0 \right)$$

A relação anterior:  $C_{AT}/C_{BT} = 5,1$  é compatível com um estado fundamental dubleto e primeiro estado excitado dubleto separado por 70K para o composto com  $x=1$ .

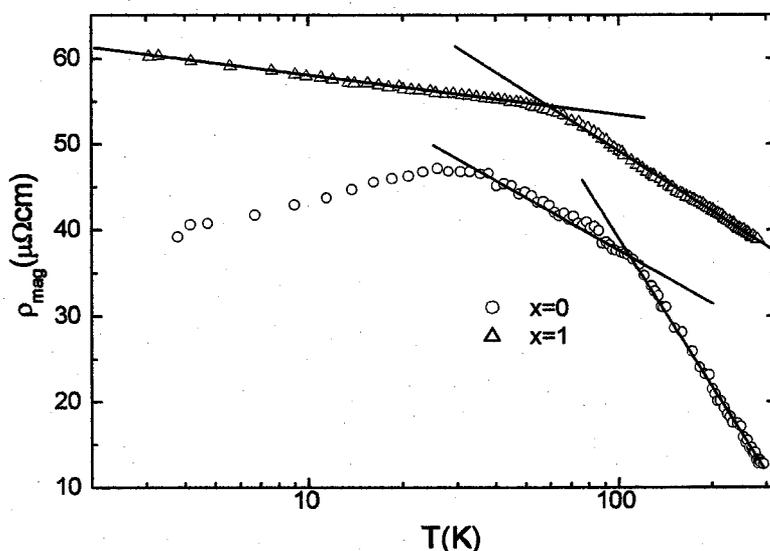


Fig III.3.5- Contribuição magnética para os compostos com  $x=0$  e  $x=1$  da série  $YbInNi_{4-x}Cu_x$ .

### III.3.3- Calor específico.

O resultado das medidas de calor específico na série é mostrado na figura III.3.6. O pico associado à transição magnética só foi observado para  $x=0$  no intervalo de temperatura estudado (até 2K para  $x=0$  e 5K para as demais). A análise dos dados tomando em consideração as diferentes contribuições: Debye, CC, Kondo e eletrônica em toda a série permitiram obter os parâmetros mostrados na tabela III.3.2. Devido à quantidade de parâmetros a serem determinados, no processo de simulação foi considerado que a contribuição eletrônica não é

alterada significativamente ao longo da série com  $\gamma \approx 100 \text{ mJ/molK}^2$ . Para o composto com  $x=0$ ,  $T_K$  foi estimado da transição magnética [32] e, para as outras concentrações, dos dados de baixa temperatura usando o modelo de Rajan para  $J=1/2$  [24]. Inicialmente consideramos as contribuições eletrônica e Kondo como sendo as mais significativas, para depois incluir as outras contribuições. Os parâmetros de CC que ficam acima da máxima temperatura de medida são considerados como estimativas. O composto com  $x=0$  foi a única amostra da série com comportamento diferente. Contudo, os parâmetros mostrados na tabela estão próximos aos da literatura ( $\theta_D=125\text{K}$ ,  $\Delta_1=32\text{K}$  [11]) e é obtida a configuração dubleto-dubleto para a relação estado fundamental- primeiro nível excitado de CC. Além disso, nossos resultados indicam que  $\Delta_1$  e  $\Delta_2$  aumentam com a concentração de Cu ( $x$ ), de forma que temos o mesmo esquema de níveis com uma escala de energia que varia junto com o conteúdo de Cu. Esta evolução da abertura do CC é consistente com o resultado da resistividade mostrado na figura III.3.5.

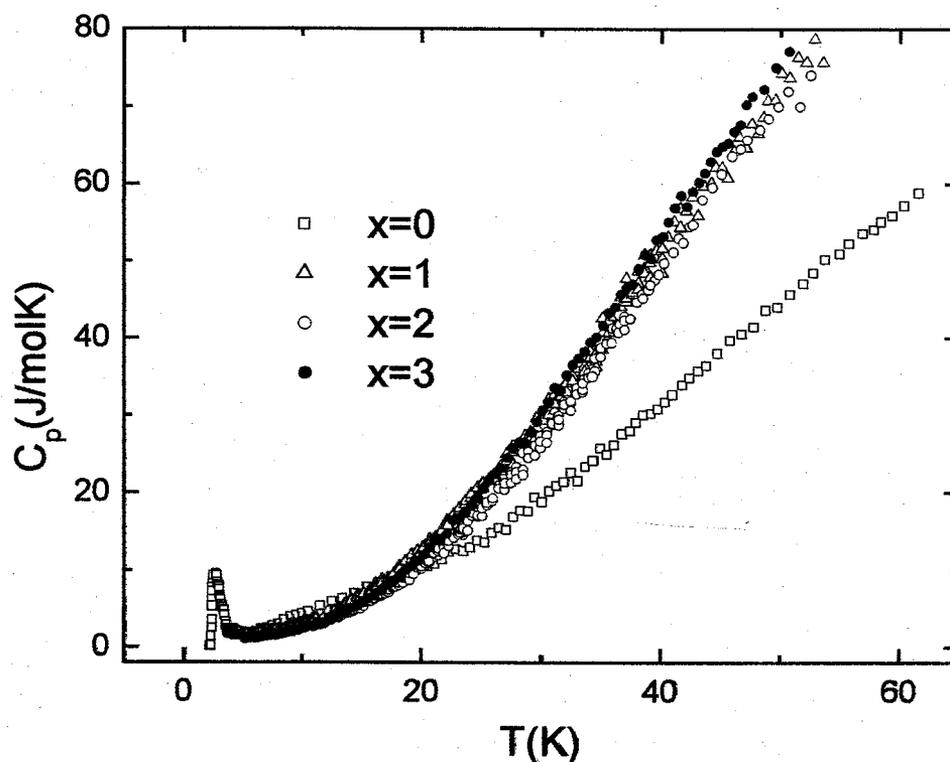


Fig III.3.6- Calor específico na série  $\text{YbInNi}_{4-x}\text{Cu}_x$ .

Tabela III.3.2-Parâmetros obtidos com a simulação dos dados de calor específico com  $\gamma=100 \text{ mJ/molK}^2$ .  $T_K$  foi estimada a partir da transição magnética [32].

x	$T_K$ (K)	$\Delta_1$ (K)	$\Delta_2$ (K)	$\theta_d$ (K) ( $\pm 10$ K)
0	1,8 <sup>a</sup>	32 ( $\pm 5$ )	100 ( $\pm 10$ )	310
0,5	4,0 ( $\pm 1,0$ )	58 ( $\pm 10$ )	120 ( $\pm 20$ )	260
1,0	6,0 ( $\pm 1,5$ )	68 ( $\pm 10$ )	180( $\pm 50$ )	235
2,0	4,5 ( $\pm 1,0$ )	95 ( $\pm 15$ )	>200	240
3,0	1,5 ( $\pm 0,5$ )	110 ( $\pm 20$ )	>280	225

Na figura III.3.7 a seguir é mostrado o resultado da simulação nas amostras com  $x=0$  e  $x=1$  usando os parâmetros da tabela III.3.2.

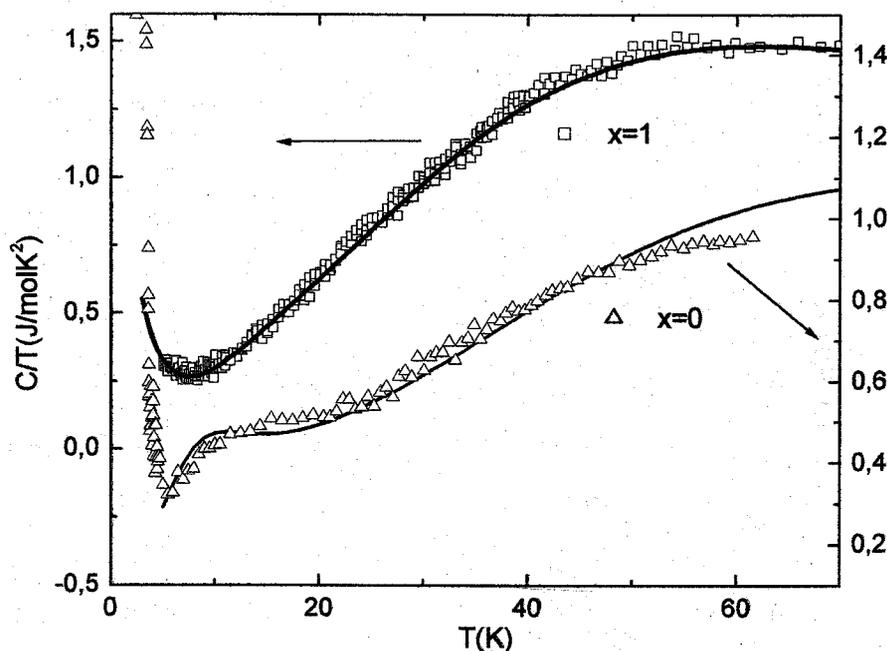


Fig III.3.7-Calor específico nas amostras com  $x=0$  e  $x=1$ . As linhas são uma simulação usando os parâmetros da tabela III.3.2.

Na simulação do composto com  $x=0$  não é considerada a contribuição Kondo para  $T < 5$ K, devido à presença da transição magnética e também considerando o valor baixo de  $T_K=1,8$ K, obtido a partir de  $C_{mag}$  [32]. O máximo alargado ao redor de 15K corresponde ao CC. Para o composto com  $x=1$  do resultado da resistividade é observado um aumento da abertura do

segundo nível, por este motivo o CC não fica visível ou pode ser mais alargado, tomando em consideração que na região acima de 30K a contribuição dos fônons da rede já é significativa.

Considerando a proporcionalidade entre a densidade de estados e o coeficiente  $\gamma$  para os metais, a mesma não deveria ter mudanças significativas, já que como foi explicado anteriormente, para o processo de obtenção dos parâmetros da medida de calor específico nesta série, consideramos  $\gamma$  fixo em  $100 \text{ mJ/molK}^2$ . Contudo, é esperado que um aumento na concentração de Cu deveria aumentar a densidade de estados por que é incrementado o número de elétrons de condução. Assim, a substituição do Ni pelo Cu poderia ser a causa do aumento de  $T_K$  conforme a concentração de Cu ( $x$ ) aumenta.

### III.3.4- Magnetização

As medidas magnéticas na série  $\text{YbInNi}_{4-x}\text{Cu}_x$  fornecem o resultado mostrado na figura III.3.8.

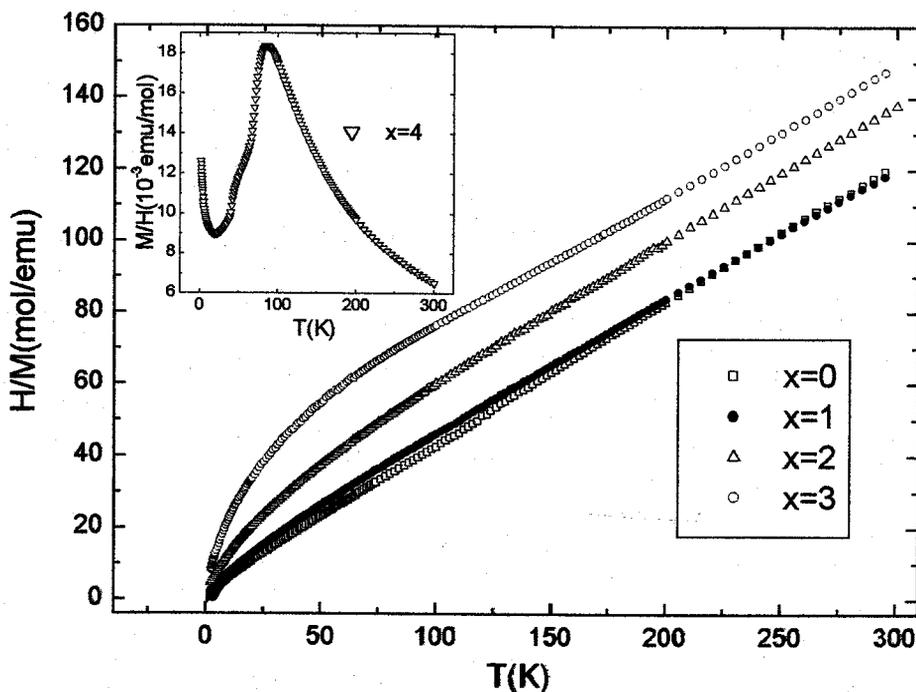


Fig III.3.8- Magnetização na série  $\text{YbInNi}_{4-x}\text{Cu}_x$  (curvas  $M/H^{-1}$  vs  $T$ ). No destaque temos a dependência  $M/H$  vs  $T$  para o  $\text{YbInCu}_4$  ( $x=4$ ), mostrando a transição de valência do Yb.

Na mesma podemos observar no destaque a magnetização da amostra com  $x=4$ , mostrando uma transição isoestrutural de valência na região de 60K e 70 K, em concordância com dados da literatura [12]. Para as outras amostras com  $x=0, 1, 2$  e  $3$  plotamos  $(M/H)^{-1}$  para verificarmos o comportamento tipo Curie-Weiss,  $C/(T-\theta)$ . Pode-se observar um desvio deste comportamento em baixas temperaturas, o que está associado a contribuição do CC, sendo mais notáveis para as amostras com  $x=2$  e  $x=3$ .

A simulação destes resultados de magnetização, considerando estes efeitos do CC, foi realizada usando o Hamiltoniano geral para um sistema cúbico (I.1.6), e as fórmulas I.1.5 à I.1.21. A tabela III.3.3 a seguir resume os parâmetros obtidos:

Tabela III.3.3- Resultados da simulação dos dados de magnetização.

Conc. Cu (x)	X	W	$\Delta_1(K)$	$\Delta_2(K)$
0	0,40	4	32	99
0,5	0,42	7	62	172
1,0	0,43	8	74	196
3,0	0,40	13	104	322

Estes parâmetros confirmam os resultados obtidos com medidas de calor específico e resistividade. O parâmetro  $X \sim 0,4$  corresponde a um esquema de níveis formado por um estado fundamental dubleto ( $\Gamma_7$ ), primeiro nível excitado dubleto ( $\Gamma_6$ ) e segundo nível excitado quarteto  $\Gamma_8$  de acordo com o esquema de níveis de um sistema cúbico (ver fig I.1.1). Também a escala de energia (W) aumenta com a concentração de Cu (x), com valores das aberturas  $\Delta_1$  e  $\Delta_2$  próximas as obtidas da simulação dos dados de calor específico. No entanto, outras configurações com X e W diferentes poderiam ser possíveis, dando as mesmas aberturas para os níveis de CC. Além disso, boas simulações para os compostos com  $x=0, 0,5$  e  $1$  só foram possíveis considerando unicamente o termo da componente paralela ( $\chi_{||}$  - ver capítulo I). No caso do composto  $x=2$ , não foi encontrado o conjunto de parâmetros que deram uma boa aproximação ao resultado experimental. Na figura III.3.9 é mostrado o resultado da simulação no composto com  $x=3$  com os parâmetros da tabela III.3.3. Por último, a análise dos dados de alta temperatura  $T > 100$  K com

o termo de Curie-Weiss permitiu determinar um momento magnético efetivo perto do valor do íon  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4,5 \mu_B$ ) em todas as amostras.

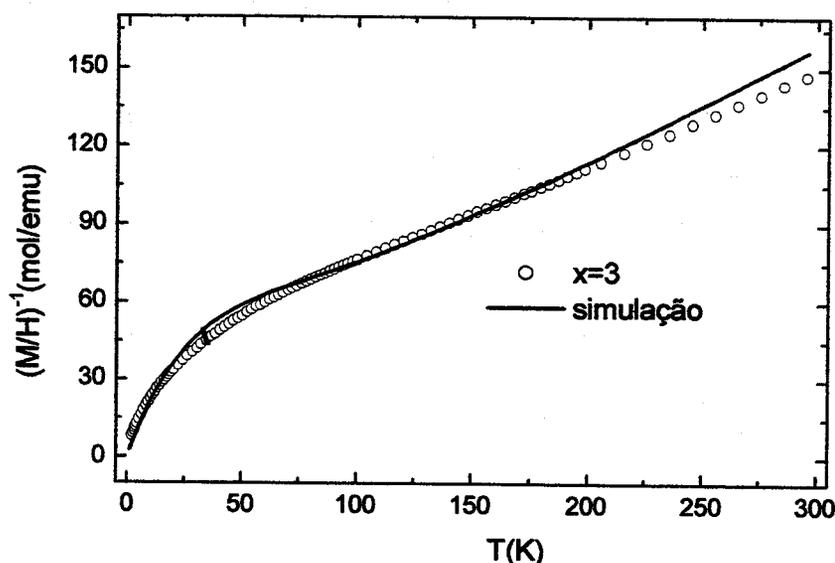


Figura III.3.9- Magnetização na amostra com  $x=3$  (curva  $M/H^{-1}$  vs  $T$ ). A linha é uma simulação com os parâmetros de CC da tabela III.3.3.

### Discussão

A resistividade magnética, obtida através dos compostos de referência  $\text{YInNi}_{4-x}\text{Cu}_x$ , permitiu sugerir um possível esquema de níveis na série formado por um dubleto no estado fundamental, um dubleto no primeiro nível excitado seguido de um quarteto de acordo com o esquema de níveis em simetria cúbica. Os resultados indicam ainda, que a separação dos níveis aumenta com a concentração de Cu ( $x$ ). O resultado anterior é obtido também da simulação dos dados de calor específico. Em adição, da simulação dos dados de magnetização obtemos uma configuração de um estado fundamental dubleto  $\Gamma_7$ , primeiro estado excitado  $\Gamma_6$  segundo excitado quarteto  $\Gamma_8$  (ver fig I.1.1). Este esquema também é obtido por Sarrao et al [11] com medidas magnéticas em  $\text{YbInNi}_{3,25}\text{Cu}_{0,75}$  ( $x=0,75$ ). Além disso, as aberturas ( $\Delta$ ) estão de acordo com os resultados de calor específico (ver tabela III.3.2 e referência [32]).

Apesar de que o volume para esta série aumenta de forma aproximadamente linear com a concentração de Cu,  $T_K$  não tem um comportamento simples (ou monótono). De fato, nós não temos precisão suficiente para concluir definitivamente sobre a dependência de  $T_K$  com a concentração de Cu. Isto ocorre, porque a obtenção de  $T_K$  está associada as determinações de outros parâmetros como  $\gamma$ , CC,  $\theta_D$  (além da presença de ordenamento magnético em  $x=0$ ). No entanto, se assumirmos que a variação de  $T_K$  é correta, então devemos analisar a possível variação de  $n_f J$  com a inclusão do Cu. Usando a fórmula de Lavagna [34], o produto  $n_f J$  depende do volume da célula unitária e portanto, o composto  $\text{YbInNi}_4$  deveria ter o maior valor do produto  $n_f J$  e, por sua vez o maior  $T_K$ . Assim a comparação das propriedades destes compostos em uma só escala  $n_f J$  poderia não ser apropriada. O resultado geral do comportamento do sistema pode ser observado no diagrama da figura III.3.10:

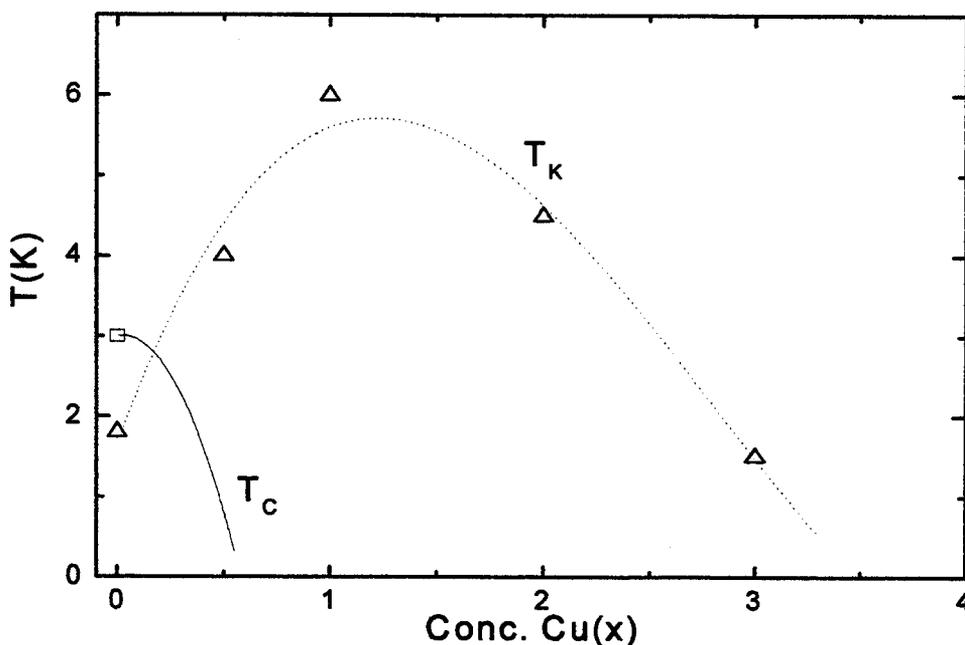


Fig III.3.10- Diagrama do comportamento do sistema  $\text{YbInNi}_{4-x}\text{Cu}_x$ . As linhas servem como guias para uma visualização.

Em princípio, a substituição do Ni pelo Cu deveria provocar um aumento na densidade de estados já que aumenta o número de elétrons na banda de condução. Além disto, devemos levar

em consideração também o comportamento da constante de acoplamento  $J$ , a qual depende de outros parâmetros, de acordo com a transformação de Wolf-Schrieffer [3]:

$$J \sim \frac{V_{s,d-f}}{E_{4f} - E_F}, \quad (\text{III.3.2})$$

onde  $V_{s,d-f}$  é a matriz de hibridização entre os elétrons de condução e os elétrons 4f e  $E_F$  a energia de Fermi. A separação entre o nível 4f e o nível de Fermi  $E_F$  em compostos magnéticos, onde predomina a interação RKKY, é muito maior do que nos compostos onde a interação Kondo é dominante. Este fato traz complexidade no comportamento deste parâmetro em sistemas onde se tem competição entre estas interações.

Como exemplo, resultado similar para o comportamento de  $T_K$  foi encontrado no sistema  $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Si}_2$ , onde os autores justificaram o resultado pela presença de um máximo na hibridização para as concentrações intermediárias de Cu [35].

Finalmente, uma conclusão definitiva sobre o comportamento não monótono da temperatura de Kondo neste sistema só poderia ser realizada com o uso de outras técnicas, como a ESR, as quais poderiam dar uma melhor informação do efeito de substituição do Ni por Cu sobre  $n_f$  e  $J$ .

### III.4-Propriedades magnéticas e de transporte na série $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$ .

#### III.4.1- Preparação das amostras.

Na preparação desta série de compostos foi usada a mesma metodologia já descrita nas outras séries de compostos de Yb estudadas nos tópicos anteriores. A análise dos difratogramas de raios-X mostrou a formação da fase cúbica  $AuBe_5$  em todas as amostras com um pequeno aumento dos parâmetros de rede, quase dentro da margem do erro de  $\pm 0,2\%$ , com a diluição com Y (ou diminuição da concentração de Yb ( $x$ )) como é mostrado na figura III.4.1.

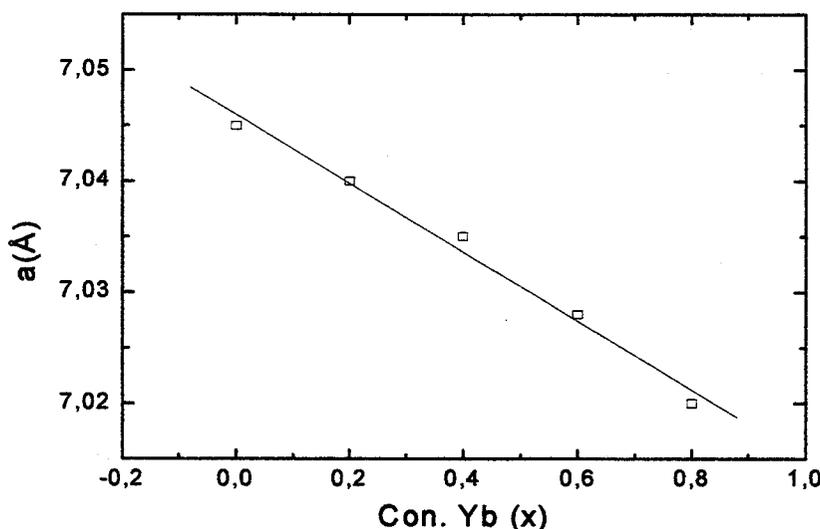


Fig III.4.1- Dependência do parâmetro de rede "a" com a concentração de Yb ( $x$ ).  $a=7,046-0,031x$  (Å).

#### III.4.2-Resistividade

O resultado das medidas de resistividade é mostrado na figura III.4.2. Para  $x=0,8$  e  $0,9$  pode-se observar um comportamento similar de rede de Kondo já descrito para o composto  $YbInNi_4$  no tópico III.3 com uma queda próxima de 20K devida ao CC, mas com a transição ferromagnética ocorrendo em  $T_C \approx 2,1K$  e  $2,3K$  respectivamente. Com a diluição com Y, notamos uma mudança no comportamento em baixas temperaturas ( $T < 4K$ ) para as concentrações com  $x=0,2$ ,  $0,4$  e  $0,6$ , com um aumento na resistividade devido, provavelmente, ao efeito Kondo, como mostramos na figura III.4.3 em um gráfico com escala logarítmica no eixo de temperatura.

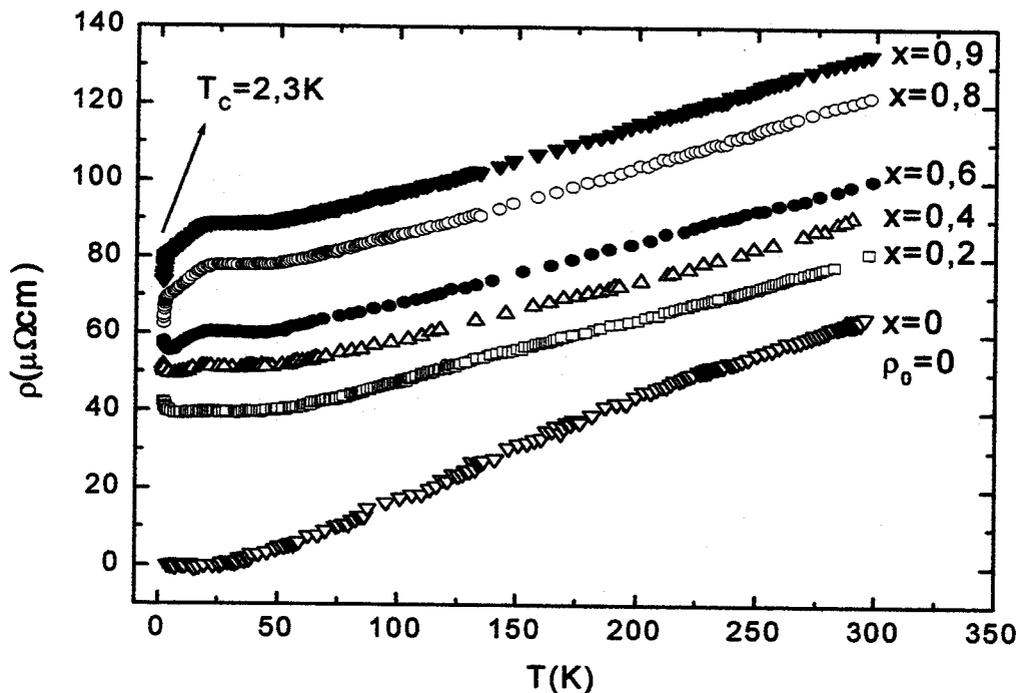


Fig III.4.2- Resistividade na série de compostos  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$ .

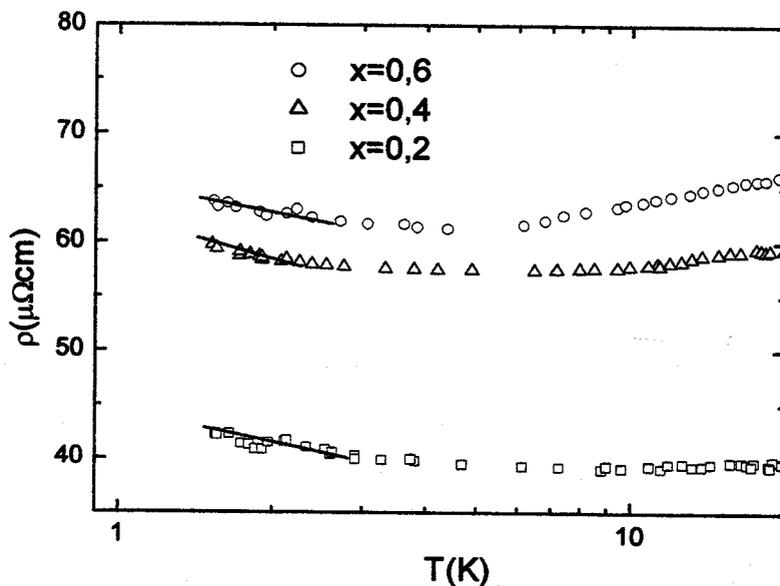
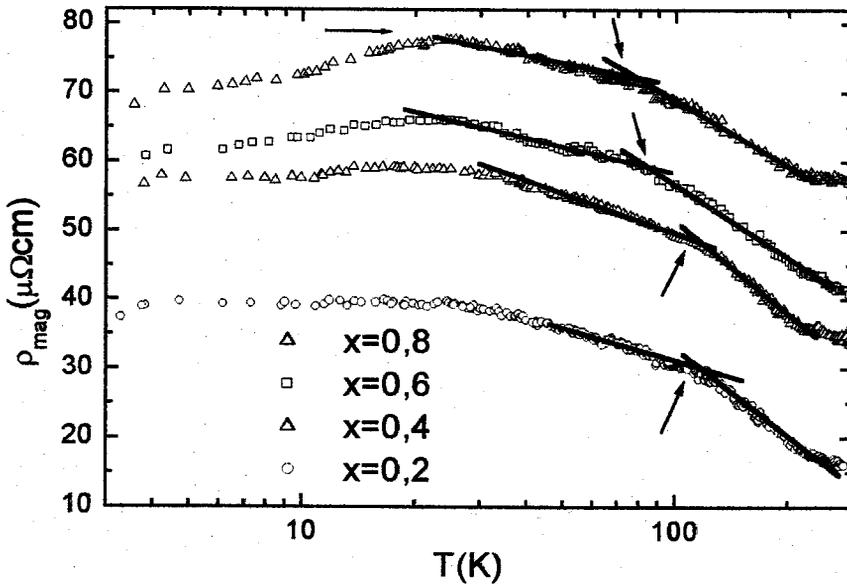


Fig III.4.3- Resistividade nas amostras com  $x=0,2, 0,4$  e  $0,6$ . A linha sólida mostra o regime com dependência tipo  $-\ln T$  ( $T < 4K$ ).

O resultado anterior mostra uma mudança de regime de rede de Kondo para “single impurity” (ou impureza de Kondo) em baixas temperaturas, com dependência característica tipo  $-\ln T$ , entorno de  $x=0,6$ .

No estudo do sistema  $YbInNi_{4-x}Cu_x$ , a determinação da contribuição magnética à resistividade foi feita considerando o composto de referência com Y.  $\rho_{mag}$  apresentou regiões com dependência  $-\ln T$  e definiu espaçamentos de CC de 32K e 100K, aproximadamente (ver tópico III.3), para o composto  $YbInNi_4$ . Seguindo a mesma metodologia podemos determinar a contribuição magnética usando o composto  $YInNi_4$  como referência ( $\rho_{mag} = \rho_{Y_{1-x}Yb_xInNi_4} - \rho_{YInNi_4}$ ). Além disso, o fato do valor absoluto da resistividade obtido para o composto  $YInNi_4$  ser maior do que aquele obtido para algumas amostras da série (devido provavelmente à presença de rachaduras ou trincas) consideramos o termo de resistividade residual  $\rho_0=0$  par o  $YInNi_4$ . O resultado é mostrado na figura III.4.4.



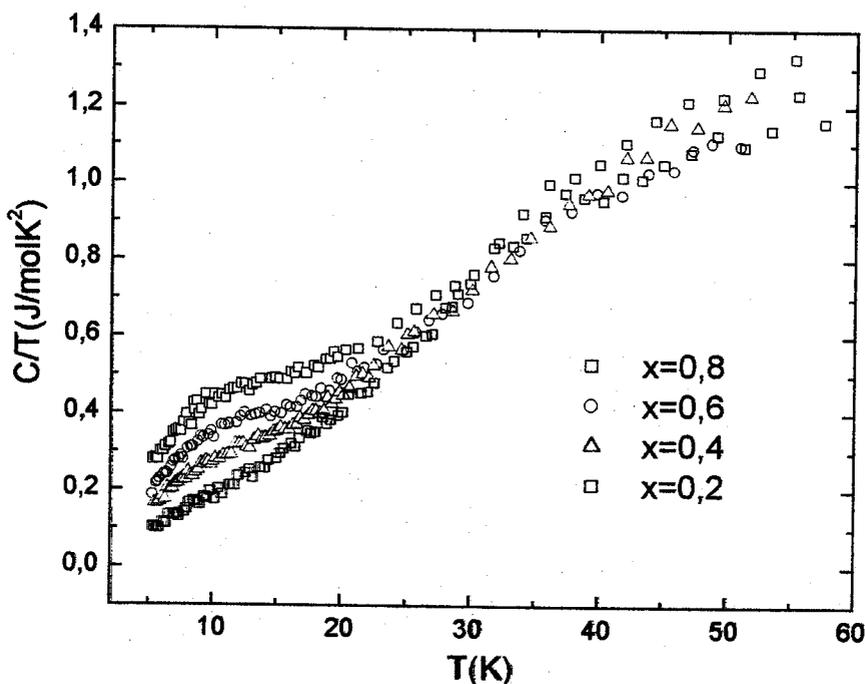
**Fig III.4.4- Contribuição magnética da resistividade na série  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$ . Mostrando as diferentes regiões com dependência  $-\ln T$ , devido ao efeito Kondo na presença de CC.**

Temos uma primeira anomalia entre 20K e 30K, correspondente ao primeiro estado excitado de campo cristalino e que, essencialmente não é alterado com a concentração. Já o ponto em que se define a separação para o segundo estado excitado parece ter um pequeno aumento com a

diluição com Y. No entanto, da forma que é obtida  $\rho_{mag}$ , não temos suficiente precisão para afirmar esta tendência. Por último, uma estimativa do parâmetro A na dependência  $\rho = \rho_0 + AT^2$  abaixo das transições magnéticas (até  $T=1,5K$ ) mostra que este aumenta com a diluição com Y, com valores  $A=1,88, 2,04$  e  $2,4 \mu\Omega cm/K^2$  e  $\rho_0= 34, 58$  e  $56 \mu\Omega cm$  para as amostras com  $x=1, 0,9$  e  $0,8$ , respectivamente, indicando uma diminuição na temperatura de Kondo com a expansão de volume ( $A \propto 1/T_K^2$ , ver tópico III.1). No entanto, o curto intervalo de temperatura analisado compromete a confiabilidade deste resultado e o uso de outras técnicas como o calor específico poderia dar uma conclusão definitiva.

**III.4.3- Calor específico.**

As medidas de calor específico no intervalo de temperaturas de 5K até 60K é mostrado na figura III.4.5. Como podemos observar existe uma anomalia na região entre 10K e 15 K associada ao campo cristalino com  $\Delta_1=32K$ , similar àquela observada no composto  $YbInNi_4$  [11,32], a qual é mais pronunciada em  $x=0,8$ .



**Fig III.4.5- Calor específico da série  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$  para  $5K < T < 60K$  com a dependência  $C/T$  vs  $T$  para melhor visualização da contribuição Schottky do CC.**

Para poder extrair informação dos dados de calor específico, foi feita uma simulação considerando as diferentes contribuições: eletrônica, de fônons e do CC [17,32], da mesma forma que foi realizada nos tópicos anteriores, e o resultado é dado na tabela III.4.1.

Tabela III.4.1- Parâmetros obtidos da simulação dos dados de calor específico  
<sup>+</sup>Valor estimado a partir do  $\Delta C_{mag}$  [32]. \* valores estimados do ESR e do modelo de Lavagna [18,34].

Conc. Y(x)	$\gamma(\text{mJ/molYbK}^2)$ $\Delta\gamma=\pm 5\text{mJ/molYbK}^2$	$\theta_d(\text{K})$ $\Delta\theta_d=\pm 20\text{K}$	$\Delta_1(\text{K})$ $\delta\Delta_1=\pm 10\text{K}$	$\Delta_2(\text{K})$	$T_K(\text{K})$
0	12 (mJ/molK <sup>2</sup> )	246	-	-	-
0,2	200	240	32	140	1,24*
0,4	183	252	32	130	1,31*
0,6	142	263	32	110	1,42*
0,8	156	274	32	105	1,54*
1,0	100	310	32	100	1,80 <sup>+</sup>

Dos resultados da tabela confirmamos a análise já feita na resistividade com respeito ao CC: o primeiro estado excitado não muda significativamente ( $32\text{K}\pm 10\text{K}$  aproximadamente), e o segundo nível excitado tem um pequeno aumento com a concentração de Y. A estimativa do segundo parâmetro  $\Delta_2$  está condicionada a um maior erro, considerando que para  $T>40\text{K}$  a contribuição de fônons é significativa e o intervalo de temperaturas medido está limitado a 60K de forma que não se pode chegar a uma conclusão sobre o comportamento deste parâmetro. Contudo, a simulação mostra um esquema de níveis de campo cristalino compatível com uma configuração dubleto-dubleto-quarteto para o  $\text{Yb}^{3+}$  em sistema cúbico [ver tópico I.1].

Na tabela III.4.1 também observamos um valor maior para o coeficiente eletrônico  $\gamma$  para as concentrações de  $x=0,2$  e  $x=0,4$ , que os caracteriza como tipo “FP moderados”. A temperatura de Debye ( $\theta_d$ ) não tem mudanças significativas, exceto para  $x=1$  tendo um ligeiro aumento ( $\theta_d=310\text{K}$ ). Este composto mostrou um comportamento diferente, como foi observado no tópico III.3 anterior. A figura III.4.6 ilustra o resultado da simulação para o composto com  $x=0,8$ , em boa concordância com os dados experimentais.

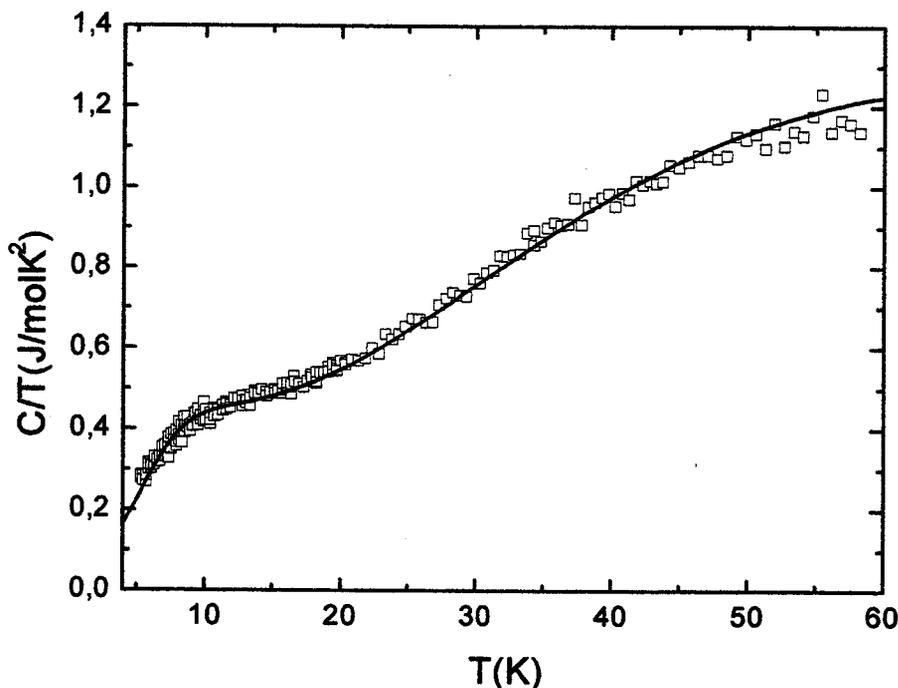


Fig III.4.6- Medida de calor específico para  $x=0,8$  junta com a simulação obtida com os parâmetros da tabela III.4.1; considerando as contribuições de CC, eletrônica, e de fônons.

### III.4.4- Magnetização.

O resultado das medidas de magnetização é mostrado no gráfico da figura III.4.7 onde pode ser observado o destaque de duas regiões de temperatura: em baixas temperaturas, de 2 a 10K, a mudança da susceptibilidade com a concentração de Yb é devido ao deslocamento da transição ferromagnética para temperaturas mais baixas ( $T_C=3K$  para  $x=1$  e  $T_C=2,1K$  para  $x=0,8$ ); já na região de temperaturas entre 100 e 300 K, a diferença é causada pela mudança do CC, provavelmente devido ao segundo nível excitado, de acordo com os resultados da resistividade e o calor específico. A análise das medidas de magnetização, considerando o Hamiltoniano de CC para um sistema cúbico dado por I.1.4 e as fórmulas I.1.15 a I.1.20 forneceu os resultados mostrados na tabela III.4.2. O resultado anterior foi obtido considerando só a contribuição da componente paralela do campo ( $\chi_{||}$ , ver capítulo I), mostrando valores para as aberturas de CC, próximos aos obtidos pelas medidas de calor específico. O valor do parâmetro  $X \sim 0,4$  indica um estado fundamental formado por um dubleto ( $\Gamma_7$ ), primeiro nível excitado dubleto ( $\Gamma_6$ ) e segundo nível excitado quarteto  $\Gamma_8$  (ver fig I.1.1), da mesma forma daquele esquema que obtivemos para o sistema  $YbInNi_{4-x}Cu_x$ .

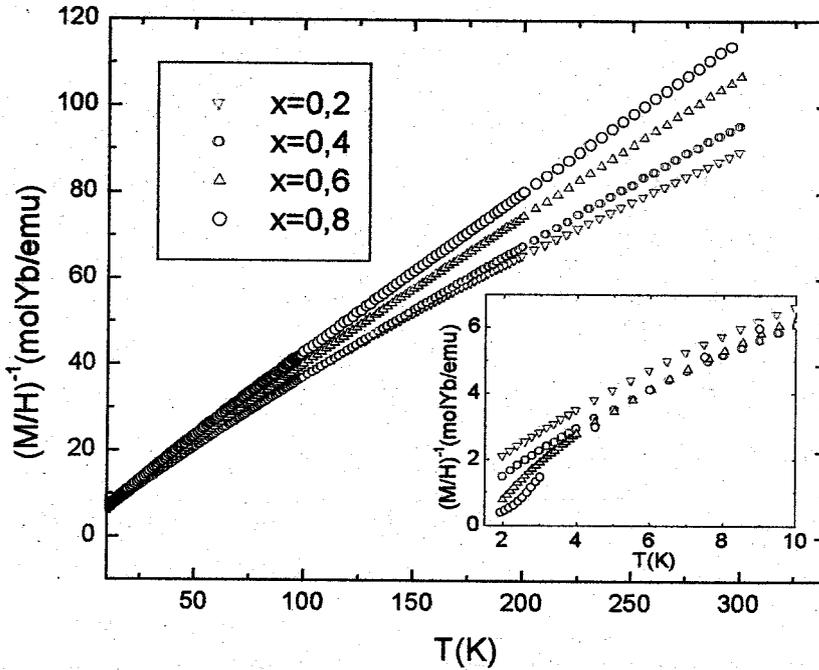


Fig III.4.7- Magnetização na série  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$ .

Tabela III.4.2- Parâmetros do CC obtidos dos dados de magnetização.

Conc (x)	X	W	$\Delta_1(K)$	$\Delta_2(K)$
0,8	0,42	4,0	35	98
0,6	0,38	4,4	32	110

Tentativas de simulação nos compostos da série com  $x=0,2$  e  $x=0,4$  não deram bons resultados. Isto mostra que na realidade, usamos um modelo simples para o cálculo da magnetização e que os parâmetros obtidos só têm valor, quando são resultado de uma análise completa, comparando com os resultados obtidos por outras técnicas. Como já foi mencionado anteriormente, o conjunto de parâmetros obtidos não é uma solução única, mas é uma solução possível. Na figura III.4.8 a seguir é mostrado o resultado da simulação na amostra com  $x=0,8$  em bom acordo aos dados experimentais.

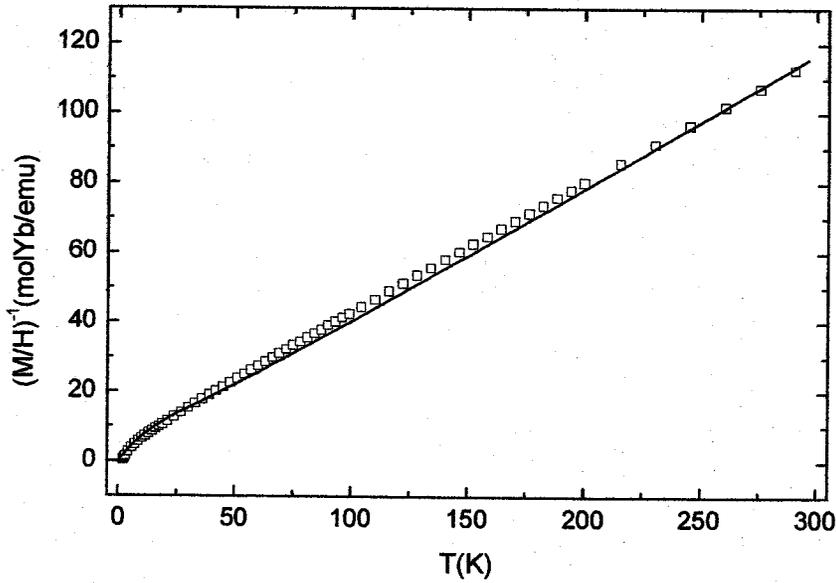


Fig III.4.8- Magnetização da amostra com  $x=0,8$ . A linha sólida e uma simulação com os parâmetros da tabela III.3.2.

**Discussão.**

O resultado da análise dos dados de resistividade, calor específico e magnetização na série  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$  permitiu concluir sobre um possível esquema de níveis de CC formado por um estado fundamental dubleto ( $\Gamma_7$ ), primeiro nível excitado dubleto ( $\Gamma_6$ ) e segundo nível excitado quarteto ( $\Gamma_8$ ) (ver fig I.1.1) da mesma forma que obtivemos para o sistema  $YbInNi_{4-x}Cu_x$  [32]. De fato não podemos atribuir inequivocamente o  $\Gamma_7$  ao estado fundamental e o  $\Gamma_6$  ao primeiro excitado, mas os resultados indicam que temos uma configuração dubleto-dubleto-quarteto. A determinação da função de onda ou do autoestado do nível fundamental exige outros experimentos como ESR. No entanto, o resultado confirma o esquema de níveis obtidos em outros estudos do sistema  $YbInNi_4$  [11,32], também com medidas de magnetização e calor específico, e não é compatível com o esquema de níveis obtido por espalhamento de nêutrons, que mostra um quarteto  $\Gamma_8$  no estado fundamental. O esquema de níveis obtido para o composto  $Y_{0.8}Yb_{0.2}InNi_4$  também não está de acordo com o obtido para o composto com Lu (Lutécio,  $Lu_{0.9}Yb_{0.1}InNi_4$ ,  $x=-0,81$  e  $W=-4,18$ ), no qual medidas magnéticas mostraram um primeiro estado excitado quarteto  $\Gamma_8$  em 45 K [15]. Contudo, apesar de que os resultados de cada técnica não são capazes de definir inequivocamente o esquema de níveis, avaliando o conjunto dos resultados

envolvendo todas as técnicas, acreditamos que o esquema de níveis proposto (dubleto-dubleto-quarteto) seja o mais provável, embora não se tenha conseguido um bom ajuste para algumas concentrações ( $x=0,2$  a  $x=0,6$  nos dados de magnetização).

Uma estimativa para o  $T_K$  do composto  $YbInNi_4$  foi realizada a partir do valor de  $\Delta C_{mag}$  [32,36] e, para o resto da série a partir da simulação dos dados usando o modelo de Rajan para  $J=1/2$  [23]. Com a diluição é observada uma tendência de diminuição dos valores de  $T_K$ , compatível com o comportamento de  $\gamma$  ( $\gamma \sim 1/T_K$  (ver capítulo III.1)) e, ao longo da série tem um aumento indo de  $x=1$  a  $x=0,2$ . O mesmo comportamento é obtido a partir do resultado do coeficiente  $A$  na dependência  $AT^2$  abaixo das transições magnéticas, indicando uma diminuição do  $T_K$  com a diluição com Y. Este comportamento para o  $T_K$  ( $T_K$  diminui com o aumento do volume) tem sido observado sistematicamente em sistemas de Ce e é previsto pelo diagrama de Doniach. Como a diluição, neste caso, tem uma relação direta com o volume da célula unitária (e conseqüentemente com  $n_f J$ ), então  $T_K$  finalmente diminui com o aumento do volume (ou redução de  $n_f J$ ). Estudos recentes na série de compostos  $La_{1-x}Yb_xCu_3Al_2$  mostraram este mesmo comportamento [17], ao contrário do que se espera em compostos de Yb. Como foi exposto no tópico da introdução, tal situação pode ser explicada a partir das configurações eletrônicas: para o  $Ce^{3+}$  ( $4f^1$ ) a contração do volume favorece o estado  $4f^0$  não magnético; já para o Yb, a aplicação de pressão favorece o estado magnético  $4f^{13}$ . Assim, seguindo o diagrama de Doniach (figura I.3.1), para o Yb com a diminuição de volume é esperada uma diminuição do produto  $n_f J$ , e conseqüentemente, no  $T_K$ . No caso da série  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$ , experimentos de ressonância magnética do  $Gd^{3+}$  [18] mostraram uma diminuição na constante de acoplamento  $J_{Yb}$  com a diluição com Y ou aumento de volume. Fazendo então uma estimativa da densidade de estados a partir do coeficiente eletrônico  $\gamma$  [1] e levando em consideração a dependência  $T_K \sim \exp(-1/Jn_f)$ , encontramos uma diminuição no  $T_K$  (ver figura III.4.11) com a diluição com Y (ou aumento do volume), o que confirma a tendência obtida da análise dos dados de calor específico e resistividade.

Outras alternativas para se determinar tendências para o  $T_K$  podem ser encontradas. Por exemplo, para as amostras com  $x=0,8, 0,9$  e  $1$  seguimos o comportamento do coeficiente  $A$  da resistividade, na dependência  $AT^2$  ( $A \propto 1/T_K^2$ ) em baixas temperaturas, e do coeficiente eletrônico  $\gamma$  ( $\gamma \propto 1/T_K$ ) para as amostras com  $x=0,2, 0,4$  e  $0,6$ , o que também é mostrado na figura III.4.11. Apesar do caráter aproximado das estimativas feitas para o comportamento do  $T_K$ , a

tendência da diminuição com o aumento do volume é claramente evidente. Contudo, experimentos em temperaturas ainda mais baixas ( $T < 1,5\text{K}$ ) poderiam confirmar este possível comportamento do  $T_K$  com a diluição com Y na série de compostos  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{InNi}_4$ .

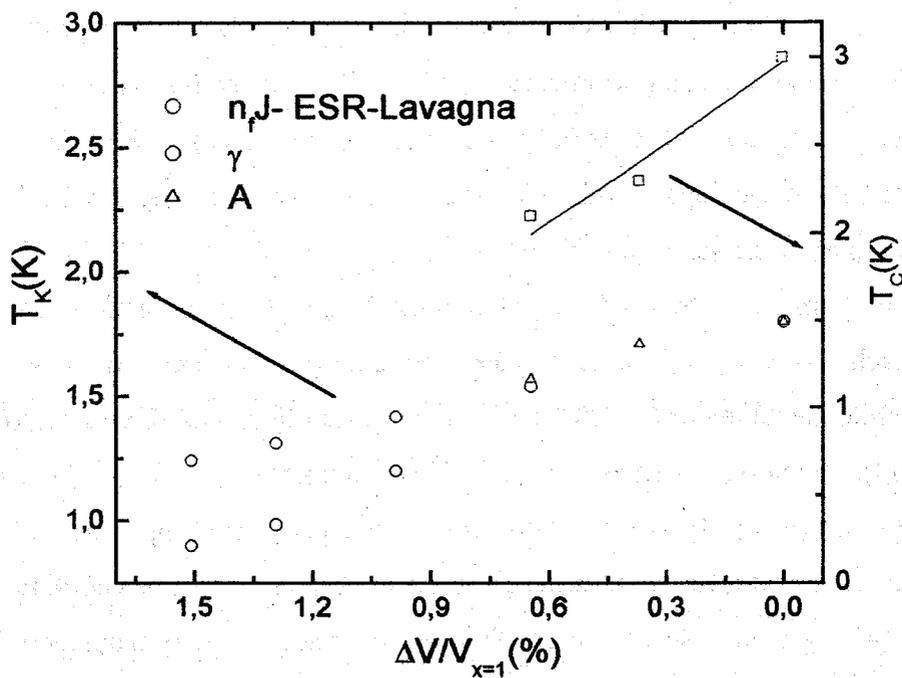


Fig III.4.11- Temperatura de ordenamento e tendências para  $T_K$ , obtidas a partir do comportamento de outros parâmetros no sistema  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{InNi}_4$ , tomando como referência  $T_K=1,8\text{K}$  para o composto  $\text{YbInNi}_4$  ( $x=1,0$ ) [30].

### III.5- Conclusões

#### III.5.1-Temperatura de Kondo em sistemas de Yb.

Como foi comentado no tópico da introdução, para compostos de Yb adota-se que  $T_K$  diminui com a contração de volume, já que isto favorece o estado magnético  $Yb^{3+}$ . Este comportamento é, via de regra, o inverso do que ocorre em sistemas de Ce. No entanto, estudos realizados na série de compostos  $La_{1-x}Yb_xCu_3Al_2$  revelaram um comportamento não usual da temperatura de Kondo com um aumento da concentração de Yb (ou contração de volume), sendo análogo ao que se observa em sistemas de Ce. Já estudos de diluição com Y no (SKC)  $YbCuAl$  mostrado no tópico III.1, indicam o comportamento esperado para compostos de Yb, de forma contrária aos compostos de Ce. Nesta série, os valores de susceptibilidade  $\chi(0)$  ( $\chi(0) \sim 1/T_K$ ) e do coeficiente eletrônico  $\gamma$  ( $\gamma \sim 1/T_K$ ), apontam para um pequeno aumento do valor do  $T_K$  com a diluição com Y (ou expansão de volume), complementando os experimentos de resistividade sob pressão no composto  $YbCuAl$  e a substituição química por Sc [2,3]. Por outro lado, estudos de ressonância do  $Gd^{3+}$  na série  $Y_{1-x}Yb_xInNi_4$  mostraram uma diminuição da constante de acoplamento  $J$  com a diluição com Y ou expansão de volume. Neste sentido, seguindo a dependência da temperatura de Kondo ( $T_K \sim \exp(-1/n_f J)$ ) com este parâmetro e considerando que a densidade de estados não é afetada significativamente com a diluição, é de se esperar uma diminuição na temperatura de Kondo com a concentração de Y de forma análoga ao sistema  $La_{1-x}Yb_xCu_3Al_2$ . Assim, estimativas da densidade de estados a partir dos valores de  $\gamma$  indicam uma diminuição do produto  $n_f J$  e de  $T_K$ , respectivamente. Os valores de  $\gamma$  ( $\gamma \sim 1/T_K$ ) e do coeficiente  $A$  ( $A \sim 1/T_K^2$ ) da resistividade também apontam para uma tendência de diminuição nos valores do  $T_K$  com a diluição com Y, em correspondência ao esperado dos valores obtidos para  $J$  dos experimentos de ressonância. Levando em consideração estes resultados e de outros reportados na literatura, concluímos que os sistemas de alta temperatura de Kondo, geralmente SKC não magnéticos, apresentam o comportamento “esperado” para a dependência da temperatura de Kondo, que aumenta com a expansão do volume da célula unitária (ou seja, contrário ao comportamento do Ce). No entanto, os compostos magnéticos com baixo valor de  $T_K$ , nos quais esta presente uma forte competição entre a interação RKKY e efeito Kondo,

apresentam um comportamento não usual para o Yb, mas similar aos sistemas de Ce, para os quais há uma diminuição dos valores de  $T_K$  com a expansão do volume.

Os comentários anteriores foram feitos para o caso de mudança de volume provocada pela substituição química da terra rara (Yb). No caso de substituição de outro elemento do composto, por exemplo, na série  $\text{YbInNi}_{4-x}\text{Cu}_x$ , mostramos que o comportamento do  $T_K$  poderia ser mais complexo (não monótono) e que outros efeitos além da mudança de volume deveriam ser levados em consideração.

Embora neste tipo de substituição alterações significativas na estrutura cristalina e eletrônica possam ocorrer chegando a inviabilizar a análise dos resultados em termos do comportamento do Yb, o estudo da série  $\text{YbNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}$  revelou uma diminuição dos valores de  $T_K$  com o aumento do volume da célula unitária tendo aparentemente o comportamento observado em compostos de Ce.

### III.5.2- Campo cristalino nos compostos $\text{YbInNi}_{4-x}\text{Cu}_x$ e $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{InNi}_4$ .

Os resultados das medidas de resistividade, calor específico e magnetização nas séries de compostos  $\text{YbInNi}_{4-x}\text{Cu}_x$  e  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{InNi}_4$  permitiram concluir sobre o possível esquema de níveis e estimar as aberturas correspondentes aos diferentes estados de CC.

Na série  $\text{YbInNi}_{4-x}\text{Cu}_x$  foi proposto um esquema de níveis formado por um estado fundamental dubleto, primeiro estado excitado dubleto e segundo excitado quarteto, com um aumento das aberturas com a concentração de Cu (x). Observamos uma correspondência entre as diferentes medidas e nas estimativas das aberturas de CC obtidas pela simulação dos dados de calor específico e magnetização, assim também os resultados são concordantes com alguns resultados da literatura [11, 32]. No entanto, nosso resultado não é compatível com o esquema de níveis determinado pelo estudo de difração de nêutrons por Severing et al [13], encontrando um estado fundamental formado por um quarteto  $\Gamma_8$  para os compostos  $\text{YbInNi}_4$  e  $\text{YbInCu}_4$ . No sistema  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{InNi}_4$ , usando dados da resistividade e a simulação dos dados de calor específico e magnetização obtivemos essencialmente o mesmo esquema de níveis (dubleto-dubleto-quarteto) com abertura independente da concentração de Yb (x). Como no caso anterior do sistema  $\text{YbInNi}_{4-x}\text{Cu}_x$ , os resultados para este sistema também não são compatíveis com um quarteto  $\Gamma_8$  para o estado fundamental.

**Referências**

- 1- W.C.M. Mattens, P.F. de Chatel, A.C. Moleman, and F.R. de Boer, *Physica B* 96, 138 (1979)  
W.C.M. Mattens, J. Arts, A.C. Moleman, I. Rachman, and F.R. de Boer, *Valence instabilities* (North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1982)
- 2- R. Pott, R. Schefzyk, and D. Wohlleben, *Z. Phys. B* 44, 6 (1981)
- 3- N. Brandt, and V.V. Moshchalkov, *Adv. Phys.* 33, 373 (1984)
- 4- K. Alami-Yadri, H. Wilhelm, and D. Jaccard, *Solid State Commun.* 108 (5), 279 (1998)
- 5- C. Schank et al, *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144, 1237 (1995)
- 6- F. Steglich et al, *J. Low Temp. Phys.* 95. Nos 1/2, 3 (1994)
- 7- E. Gratz, E. Bauer, R. Hauser, N. Pillmayr, G. Hilscher, H. Müller and B. Barbara, *J. Magn. Magn. Mater* 76-77, 275 (1988)
- 8- A. Y. Takeuchi and S.F. da Cunha, *J. Magn. Magn. Mater* 82, 71-75 (1989)
- 9- A. Löffert, S. Hautsch, F. Ritter, *Physica B* 261, 134-135 (1999)
- 10- J.L. Sarrao et al, *Phys. Rev. B* 57, 7785 (1998)
- 11- B. Kindler, D. Finterbush, R. Graf, F. Ritter, W. Assmus and B. Luthi, *Phys. Rev. B* 50, 704 (1994)
- 12- A. Severing, E. Gratz, B.D. Rainford and K. Yoshimura, *Physica B* 163, 409 (1990)
- 13- J.L. Sarrao, A.P. Ramirez, T.W. Darling, F. Freibert, A. Migliori, C.D. Immer, Z. Fisk and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B* 58, 409 (1998)
- 14- P.G. Pagliuso, J.D. Thompson, J.L. Sarrao, M.S. Sercheli, C. Rettori, G.B. Martins, Z. Fisk and S.B. Oseroff, *Phys. Rev. B* 63, 14430 (2001)
- 15- P.G. Pagliuso, J.D. Thompson, J.L. Sarrao, M.S. Sercheli, C. Rettori, G.B. Martins, Z. Fisk and S.B. Oseroff, *Phys. Rev. B* 63, 14430 (2001)
- 16- P.G. Pagliuso et al, *Phys. Rev. B* 60, 13515 (1999)
- 17- D.P. Rojas, A.N. Medina, F.G. Gandra, L.P. Cardoso, and A.A. Coelho, *Phys. Rev. B* 63, 5114 (2001)
- 18- A.N. Medina, D.P. Rojas, and F.G. Gandra, *J. Magn. Magn. Mater.* 226-230, 77-79 (2001)
- 19- R.E. Majewski, S. Edelstein, A.T. Aldred, and A.E. Dwight, *J. Appl. Phys.* 49 (3), 2096 (1978)
- 20- D.M. News and A.C. Hewson, *J. Phys. F* 10, 2429 (1980)
- 21- J.C. Arcas Soberino, J.J. Rieger, E.W. Scheidt, and G.R. Stewart, *Phys. Rev. B* 51, 11469 (1995)

- 22-A.P.Murani W.C.M. Mattens, F.R de Boer and G.H.Lander, *Phys. Rev. B* 31, 52 (1985)
- 23-N.Tsji, K.Yoshimura, K.Kosugue, H.Michor, K.Kreiner and G.Hilscher, *Phys. Rev. B* 55, 1032 (1997)
- 24- V.T.Rajan, *Phys. Rev. Lett.* 51, 308 (1983)
- 25- ABleckwedel, Aeichler and R.Pott, *Physica B* 107, 93-94 (1981)
- 26-C.M Mattens, H Holscher, G.J.M Tuins, A.C Moleman and F.R de Boer, *J. Magn. Magn. Mater.* 15-7, 982 (1980), A.C Hewson, D.M News, *J. Phys. C* 12, 1665 (1979)
- 27-K.Alami-Yadri, H. Wilhelm and D.Jaccard, *Physica B* 261, 157-158 (1999)
- 28- J.L.Sarrao et al, *Phys. Rev. B* 59, 6855 (1999)
- 29-J.Garcia Soldevilla, J.C.Gomez Sal, J.I.Espeso, J.Rodriguez-Fernandez, J.A.Blanco, M.T.Fernandez Diaz, and H.Buttner, *J. Magn. Magn. Mater.* 67-71, 300 (1998)
- 30- E.Bauer, R.Hauser, E. Gratz, M.rotter, ALindbaum, D. Gigmoux and D.Schmitt, *Z. Phys. B* 92, 411 (1993)
- 31- B.Cornut and B.Coqblin, *Phys. Rev. B* 5 , 4541 (1972)
- 32- D.P.Rojas, A.N.Medina, F.G.Gandra and L.P.Cardoso, *J. Magn. Magn. Mater.* 226-230, 77-79 (2001)
- 33- A.N.Medina, D.P Rojas, F.G.Gandra, W.R.Azanha, and L.P.Cardoso, *Phys. Rev. B* 59, 8738 (1999)
- 34- M.Lavagna, C.Lacroix, and M.Cryot, *Phys. Lett. A* 90, 210 (1982)
- 35-M.Gomez Berriso et al, *Phys. Rev. B* 58, 314 (1998)
- 36-M.J.Besnus, ABraghta, N.Hamdaoui and A.Meyer, *J. Magn. Magn. Mater.* 104-107, 1385 (1992)

## IV-Efeito da substituição química no composto $UGe_2$ .

### Introdução

Os compostos tipo  $M(Ge, Si, T)_2$  ( $M$ =Terra rara ou metal de transição e  $T$ =metal de transição) têm sido muito estudados pela existência de ferromagnetismo ou supercondutividade, o que levou a concluir que poderia existir uma relação entre os dois fenômenos [1]. Recentemente, experimentos sob pressão nos compostos  $UGe_2$  [2-4] e  $ZrZn_2$  [5] detectaram coexistência de supercondutividade com ferromagnetismo fraco itinerante. No  $UGe_2$ , a supercondutividade foi observada no intervalo de pressão entre 1,0 e 1,5 GPa, sendo mantido o estado ferromagnético. Este material foi caracterizado com uma estrutura cristalina do tipo  $ZrGa_2$ , ortorrômbica (Cmmm) com parâmetros  $a=4,0089$  Å,  $b=15,0889$  Å e  $c=4,095$  Å [2-4]. O composto  $USn_2$  também cristaliza na estrutura ortorrômbica tipo  $ZrGa_2$  com parâmetros de rede  $a=4,428$  Å,  $b=15,444$  Å e  $c=4,460$  Å [6-8], e tem ordenamento antiferromagnético em  $T_N=75K$  com momentos ordenados antiparalelamente ao longo do eixo 'c' como é mostrado na figura IV.1 [9]:

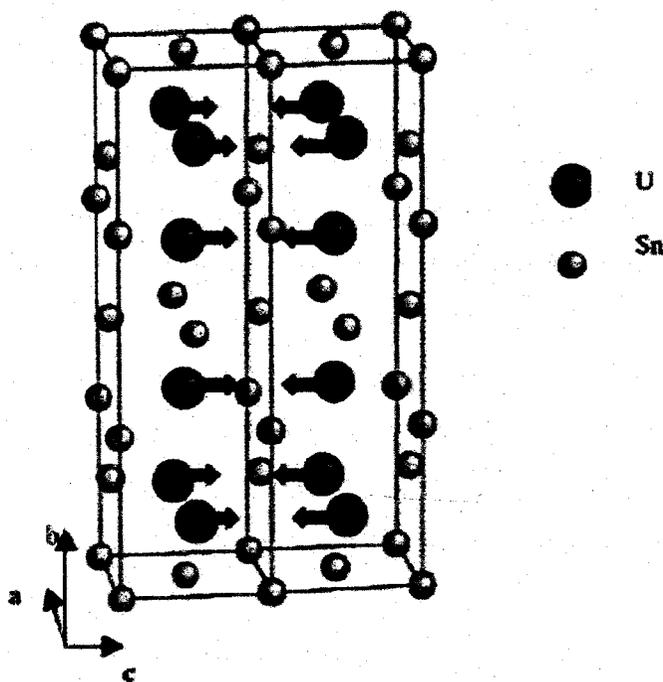


Figura IV.1 - Estrutura magnética e cristalográfica do  $USn_2$ , mostrando o ordenamento AFM dos momentos do U. Tomado da referência [9].

No caso do  $UGe_2$ , que apresenta a mesma estrutura cristalina, os momentos estão acoplados paralelamente ao longo do eixo 'a'. Assim, o estudo da série de compostos  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$  seria de

grande interesse no sentido de se observar a possível formação do estado de VS como resultado da competição entre ordenamento ferromagnético e antiferromagnético, bem como possibilitar avaliar a influência do caráter eletrônico do Ge e do Sn nas propriedades físicas dos compostos. Para tanto, a substituição com outro metal poderia ser de grande valia e, neste caso, foi escolhido o Ni.

A seleção do Ni para a substituição pode ser fundamentada pelas propriedades associadas ao composto UNiGe. O mesmo apresenta ordenamento antiferromagnético com  $T_N=42K$  e cristaliza-se na estrutura ortorrômbica tipo TiNiSi (diferente do  $UGe_2$ ) com parâmetros  $a=6,999\text{Å}$ ,  $b=4,236\text{Å}$  e  $c=7,200\text{Å}$  [10]. Assim, um estudo da série de compostos  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$  para concentrações até  $x=0,5$  (UNiGe) poderia revelar propriedades físicas interessantes associadas tanto pela competição de ordenamento ferro e antiferromagnético como pelo resultado da mudança na hibridização 5f-s,d.

Outro tipo de estudo pode ser realizado substituindo a terra rara por um elemento metálico como o Y, visando a observar efeitos de mudança de volume com a redução dos sítios de elétrons 5f, sem mudanças na estrutura eletrônica. O composto  $YGe_2$  tem sido estudado por vários autores, e inicialmente foi caracterizado de acordo com uma estrutura tetragonal tipo  $ThSi_2$  e foi encontrada a supercondutividade em  $T_{cr}=3,8 K$ [1]. Um trabalho mais recente indica uma estrutura ortorrômbica com parâmetros  $a=8,0\text{Å}$ ,  $b=8,2\text{Å}$  e  $c=14,92\text{Å}$ , determinados com incerteza devida ao grande número de reflexões possíveis, o que facilitava a indexação, mas sem a determinação do grupo espacial correspondente [11]. Em um último trabalho foi feito um refinamento dos dados, observando-se uma deficiência de Ge na estrutura do ' $YGe_2$ ', de acordo com a estrutura do  $DyGe_{1,9}$ , ao invés da estrutura tipo  $TbGe_2$  ( $a=4,114 \text{ Å}$ ,  $b=29,873 \text{ Å}$  e  $c=4.005 \text{ Å}$ ) totalmente preenchida. O resultado é uma estrutura ortorrômbica tipo  $DyGe_{1,9}$ , com parâmetros de rede  $a=4,106 \text{ Å}$ ,  $b=29,986 \text{ Å}$  e  $c=3,995\text{Å}$  [12]. Desta forma, apesar da controvérsia existente nos parâmetros de rede do  $YGe_2$ , as duas hipóteses apontam para uma estrutura ortorrômbica neste composto. Embora os compostos  $YGe_2$  e  $UGe_2$  possam pertencer a grupos espaciais diferentes, e conseqüentemente alguma descontinuidade com a diluição poderia ser esperada, propriedades interessantes poderiam ser observadas com a diluição da terra rara (U), como foi observada em outros sistemas, por exemplo:  $(Y,La, Th)_xU_{1-x}Al_2$  (ver capítulo I). O estudo da série  $Y_{1-x}U_xGe_2$  poderia revelar mudanças nas propriedades físicas com especial interesse na fronteira do

magnetismo e a supercondutividade, similar aos resultados obtidos por substituição química com Th, Y e La em vários sistemas de U, como foi comentado no capítulo I.

#### IV.1- Evolução das propriedades físicas na série $U(Ge_{1-x}M_x)_2$ com $M=Sn$ e Ni.

##### IV.1.1- Preparação das amostras e raios-X.

As amostras foram preparadas a partir dos materiais constituintes: U (IPEN), Ni (5N-Alfa) e Sn (5N-Alfa), fusão em forno de arco e tratamento térmico a temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 7 dias. O resultado da análise dos difratogramas de raios-X mostra a formação da estrutura ortorrômbica tipo  $ZrGa_2$  em todas as amostras preparadas da série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$  com  $x=0,1, 0,3, 0,5, 0,6, 0,65, 0,7$  e  $0,9$  como é mostrado na figura IV.1.1 para a amostra  $x=0,5$ :

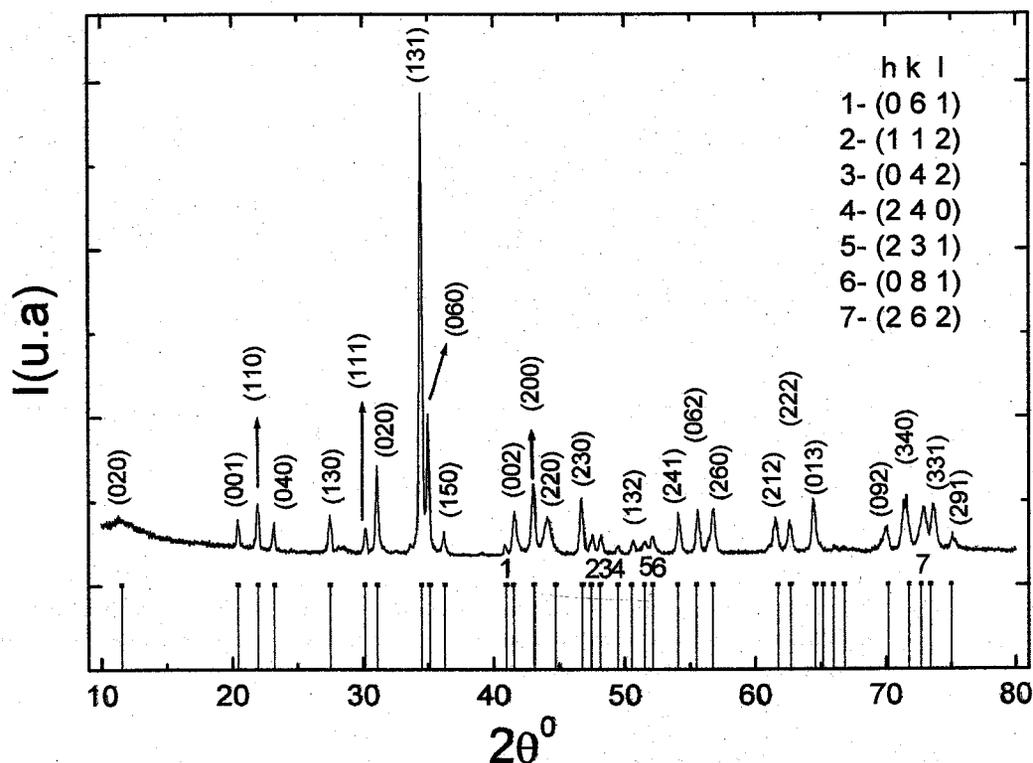


Fig IV.1.1- Difratograma de raios x da amostra  $x=0,5$  da série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ . As posições (linhas) são obtidas com uma simulação usando os parâmetros de rede  $a=4,201\text{ \AA}$ ,  $b=15,36\text{ \AA}$  e  $c=4,349\text{ \AA}$ .

Para as amostras intermediárias com  $x=0,6$  e  $x=0,65$  é observada a formação de uma pequena proporção de outra fase, provavelmente de  $USn$ , a qual forma congruente [6]. Na figura IV.1.2 é mostrado o difratograma da amostra com  $x=0,6$ . Os picos não identificados foram simulados com os parâmetros de rede da fase  $USn$  e são identificados com linhas tracejadas ( $a=10,488 \text{ \AA}$ ,  $b=9,552 \text{ \AA}$  e  $c=6,213 \text{ \AA}$  [6]):

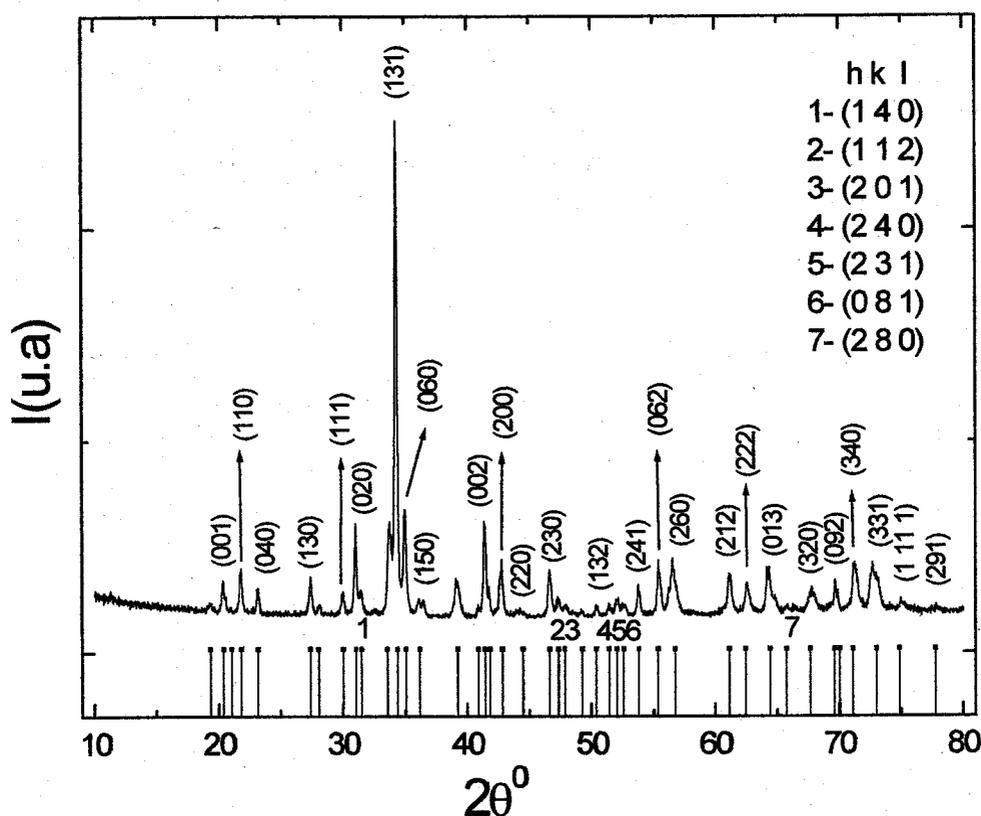


Figura IV.1.2 -Difratograma de raios-X da amostra com  $x=0,6$  da série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ . As posições (linhas) são obtidas com uma simulação com os parâmetros de rede  $a=4,225 \text{ \AA}$ ,  $b=15,364 \text{ \AA}$  e  $c=4,359 \text{ \AA}$ . As linhas vermelhas são atribuídas à fase de  $USn$ .

A análise dos difratogramas mostra um aumento do volume da célula unitária com o aumento da concentração de  $Sn$  ( $x$ ) como é mostrado na figura IV.1.3. Comportamento linear em função da concentração de  $Sn$  ( $x$ ) é obtido também para os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ .

Para a série  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$  com  $x=0,1$ ,  $0,2$ ,  $0,3$  e  $0,4$ , o resultado da análise dos difratogramas de raios-X indica a formação da estrutura ortorrômbica, correspondente ao  $UGe_2$ , com os

parâmetros de rede mostrados na tabela IV.1.1. Observa-se uma mudança significativa no parâmetro b. Os parâmetros foram obtidos seguindo uma seqüência a partir da estrutura e parâmetros conhecidos para o  $UGe_2$  [2-4].

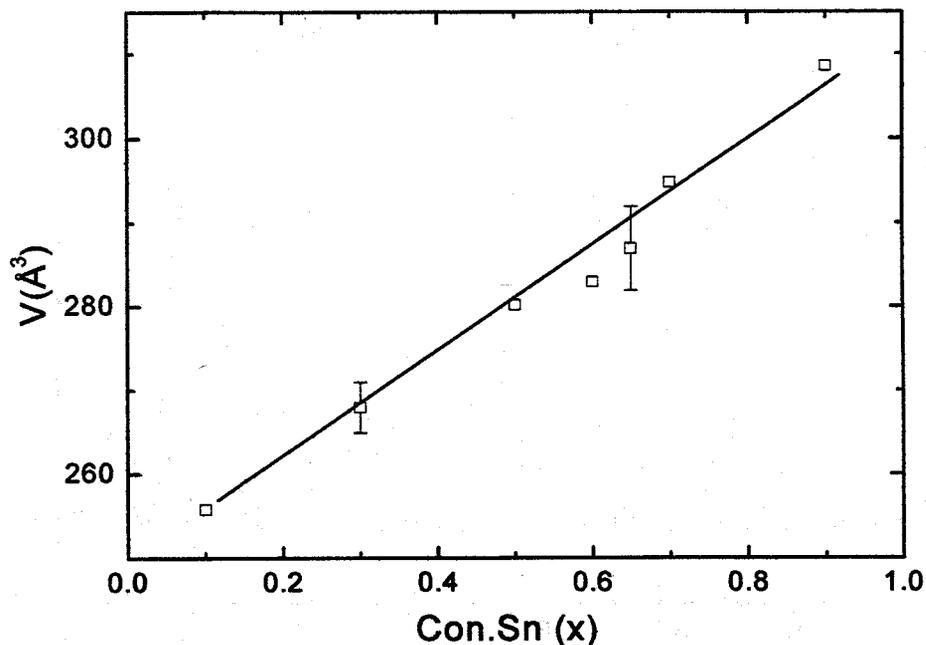


Fig IV.1.3- Volume da célula unitária em função da concentração de Sn na série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ .

Tabela IV.1.1- Parâmetros de rede obtidos para as amostras da série  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ .

Con. Ni (x)	a (Å) ( $\pm 0,5\%$ )	b (Å) ( $\pm 1\%$ )	c (Å) ( $\pm 0,5\%$ )
0,1	3,872	16,05	4,094
0,2	3,916	16,19	4,105
0,3	3,930	16,71	3,975
0,4	3,935	17,06	3,894

Uma comparação entre a simulação com os parâmetros de rede mostrado na tabela IV.1.1 e o resultado dos difratogramas revelou a formação de praticamente uma só fase em todas as

amostras, como é mostrado na figura IV.1.4 para o composto com  $x=0,3$ , apesar de que alguns picos de baixa intensidade podem ser observados e foram atribuídos a outra fase não identificada.

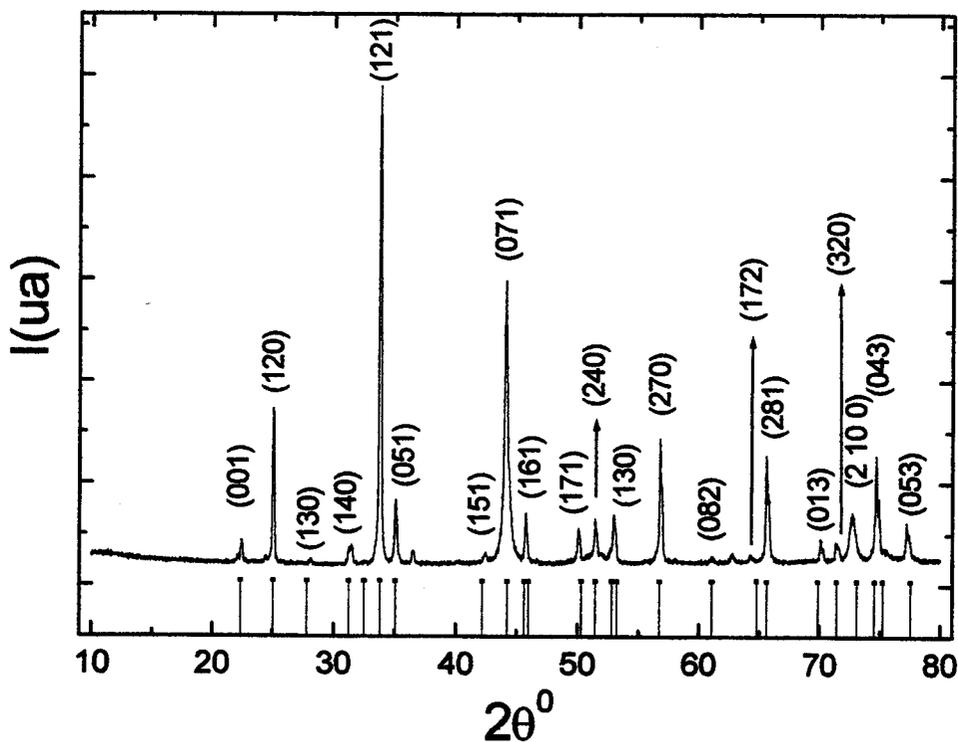


Fig IV.1.4- Difratoograma de raios-X da amostra com  $x=0,3$  da série  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ . As posições (linhas) são obtidas com uma simulação usando os parâmetros da tabela IV.1.1.

#### IV.1.2- Resistividade

O resultado das medidas de resistividade elétrica na série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$  é mostrado na figura IV.1.5. A queda na resistividade para baixas temperaturas indica a presença de ordenamento magnético com a conseqüente diminuição do espalhamento dos elétrons de condução. O resultado da figura IV.1.6 mostra uma curvatura negativa em alta temperatura, claramente visível na curva da amostra com  $x=0,3$ , característica do efeito Kondo ou flutuação de spin, que tem sido observada em muitos compostos de urânio. Outro fato a ser observado é que a razão da

resistividade residual  $\rho_{\max}/\rho_{\min}$  (RRR) diminui para as concentrações intermediárias, provavelmente como resultado do aumento da desordem com a substituição do Ge pelo Sn.

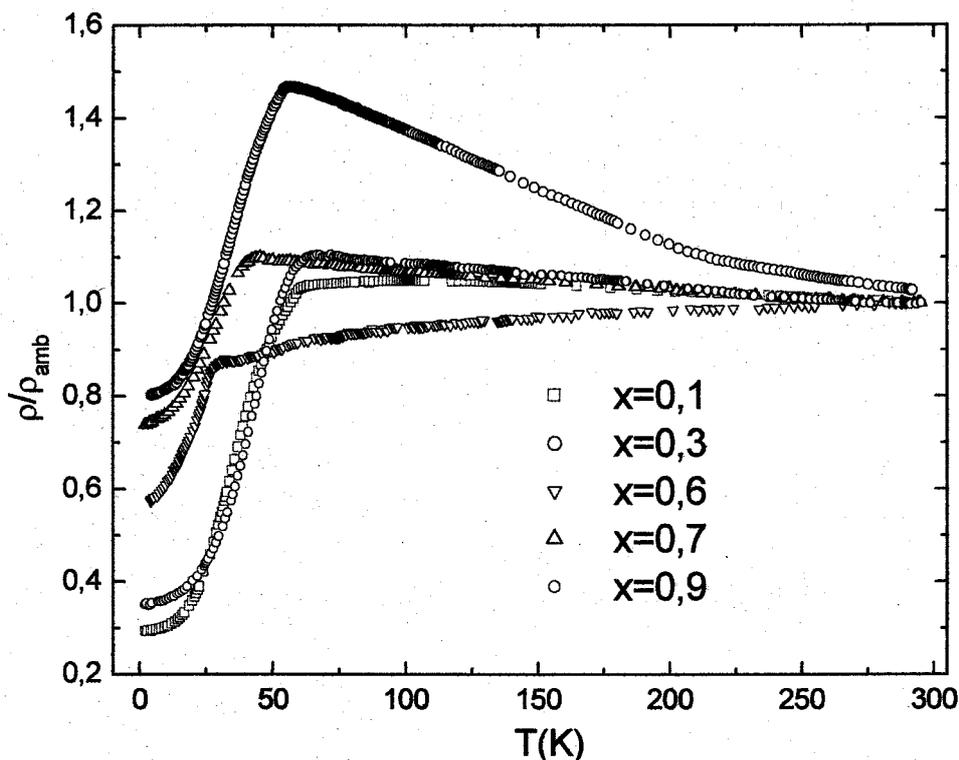


Fig IV.1.5- Resistividade normalizada da série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ .

### IV.1.3-Calor específico

O resultado das medidas de calor específico é mostrado para duas amostras da série. As amostras com  $x=0,5$  e  $x=0,6$  apresentam anomalias, respectivamente em  $T=26K$  e  $36K$ , cuja origem poderá ser revelada através de medidas de magnetização. O resultado da análise dos dados de calor específico considerando a contribuição eletrônica e de fônons ( $C = \gamma T + \beta T^3$ ) é mostrado na tabela IV.1.2. Na tabela observamos que o coeficiente eletrônico ( $\gamma$ ) não é alterado significativamente, tendo um pequeno aumento para as amostras intermediárias de  $x=0,6$  e  $0,65$ . Este aumento pode ser devido à presença da outra fase, provavelmente  $USn$ , pela proximidade da possível fase de  $VS$  ou da transição magnética ( $T=26K$  para  $x=0,6$ ).

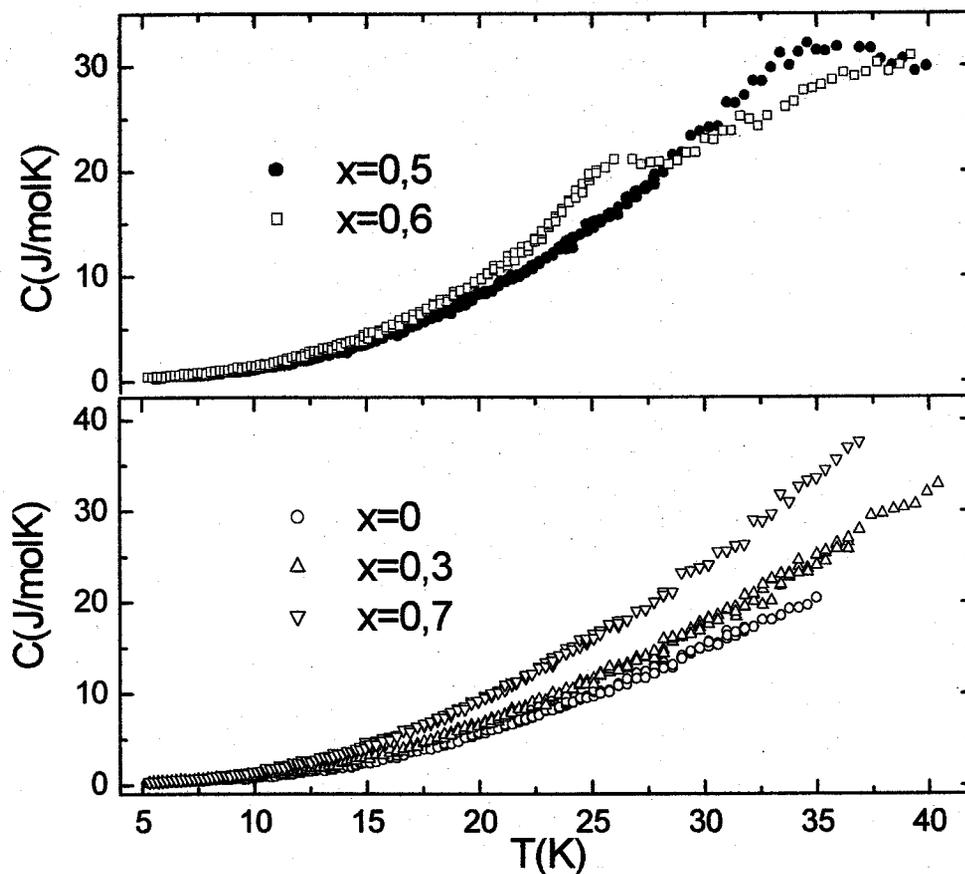


Figura IV.1.6 -Calor específico em amostras da série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ , mostrando possíveis transições para os compostos com  $x=0,5$  e  $0,6$  em  $T=26K$  e  $36K$  respectivamente.

Tabela IV.1.2. Resultados das medidas de calor específico na série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ .

Com.Sn(x)	$\gamma$ (mJ/molK <sup>2</sup> ) ( $\pm 5$ mJ/molK <sup>2</sup> )	$\theta_D$ (K) ( $\pm 20K$ )
0	29	214
0,1	32	190
0,3	30	197
0,5	30	183
0,6	46	175
0,65	64	165
0,7	34	174
0,9	27	150

Da mesma forma, temos uma pequena diminuição na temperatura de Debye para a amostra com  $x=0,9$ . Levando em consideração que este composto se encontra próximo na composição ao

composto antiferromagnético  $USn_2$  ( $x=1$ ), então possivelmente esta amostra também apresenta o mesmo tipo de ordenamento. Assim, esta diminuição pode ser devida à contribuição antiferromagnética ao termo  $T^3$  do calor específico. No entanto, os resultados de magnetização poderiam fornecer uma conclusão definitiva neste sentido.

#### IV.1.4- Magnetização

O resultado das medidas de magnetização mostra um comportamento ferromagnético com presença de anisotropia, para as amostras com  $x=0,1, 0,3, 0,5$  e  $0,6$  da série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ . A anisotropia se verifica através das medidas de (ECZ-EC) (esfriamento sem e com campo magnético), sendo que a temperatura de Curie ( $T_C$ ) diminui com o aumento da concentração de Sn ( $x$ ) como é mostrado na figura IV.1.7.

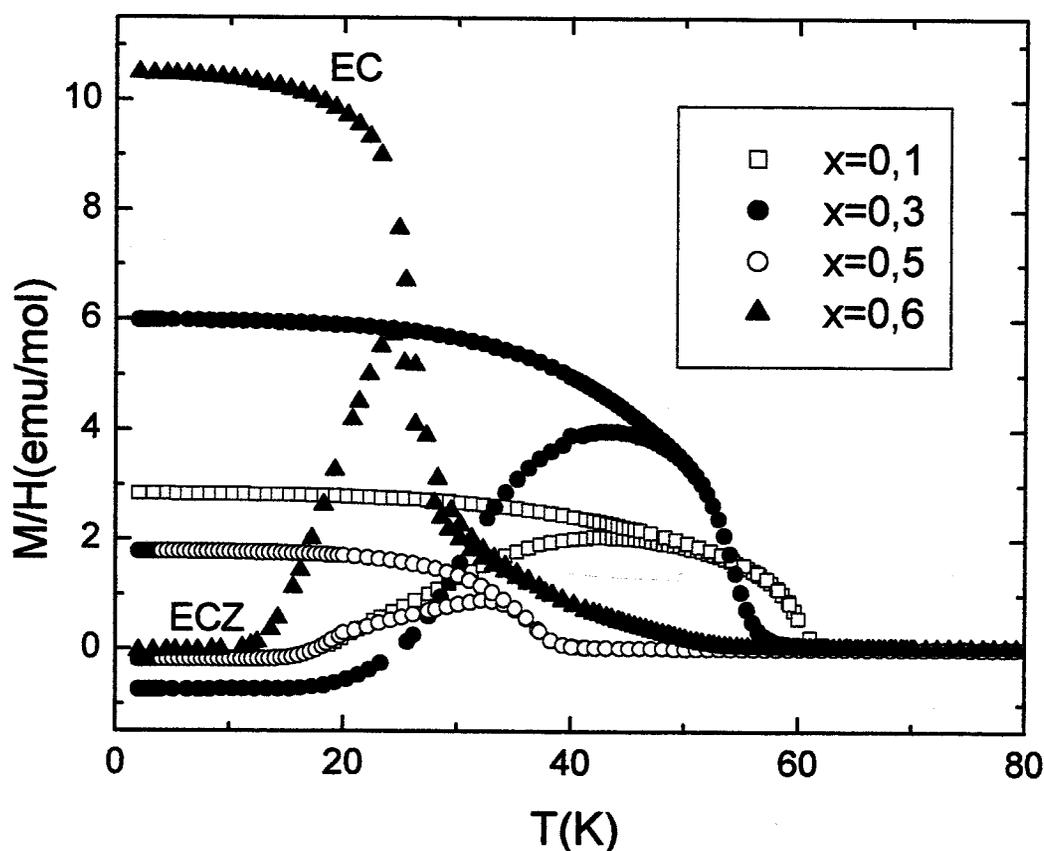


Fig IV.1.7- Curvas ECZ-EC ( $H=500$  Oe) em algumas amostras da série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$

A amostra com  $x=0,5$  apresentou um comportamento de  $M/H$  diferente, com valor de saturação menor ao esperado, seguindo a seqüência do aumento da concentração de Sn. O resultado da análise dos dados de alta temperatura permite estimar o momento magnético efetivo que é mostrado na tabela IV.1.3.

Medidas em baixo campo na amostra com  $x=0,6$ , mostram a presença de outra transição ferromagnética em 132K, associada, possivelmente, à fase de  $USn$  [6,8] já detectada na análise dos raios-X:

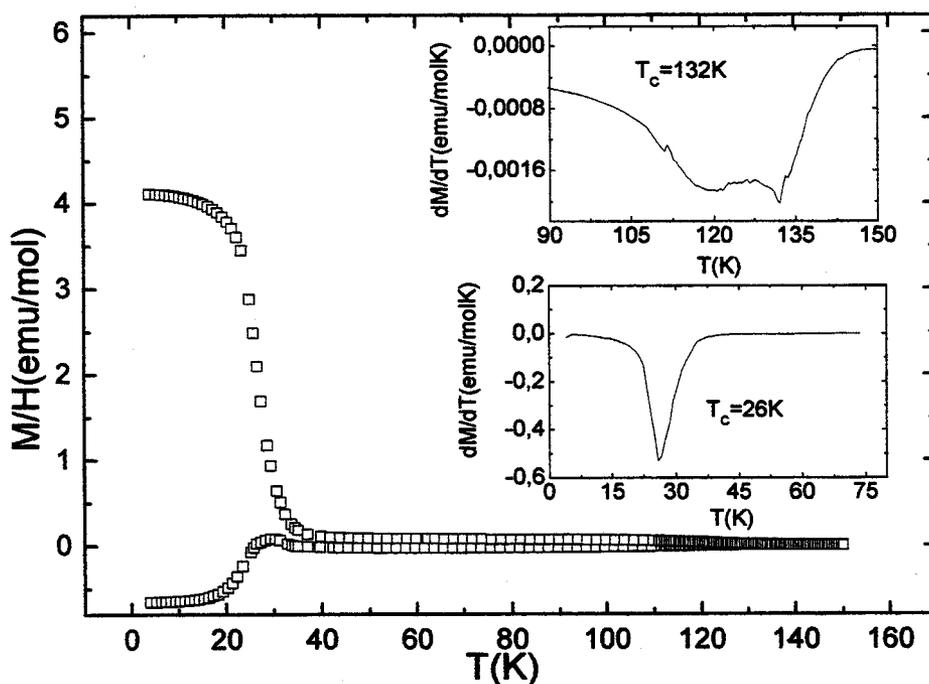


Fig IV.1.8- Curvas ECZ-EC ( $H=100$  Oe) da amostra com  $x=0,6$  da série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ . No destaque é mostrado o mínimo na derivada  $dM/dT$  para as duas transições ferromagnéticas.

Já as amostras com  $x=0,7$  e  $x=0,9$  mostram um comportamento antiferromagnético como pode ser observado na figura IV.1.9. O ajuste dos dados de alta temperatura para  $x=0,7$  e  $0,9$  permitiu estimar o momento magnético efetivo, da mesma forma que para as outras concentrações e, o resultado é mostrado na tabela IV.1.3

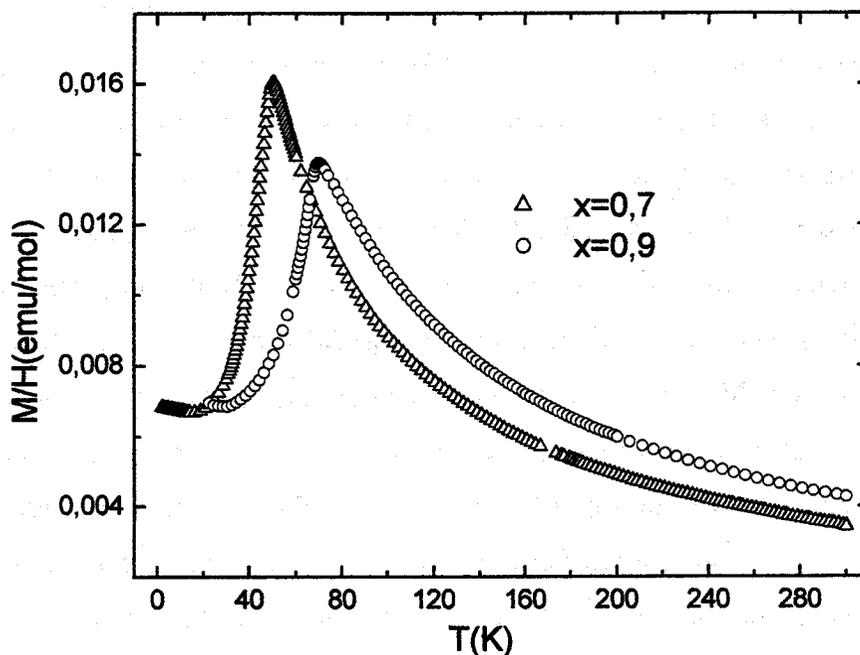


Fig IV.1.9- Transições antiferromagnéticas nas amostras com  $x=0,7$  e  $x=0,9$  da série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$  ( $H=500$  Oe).

Tab IV.1.3- Momento magnético efetivo e temperatura de transição FM (AFM) em compostos da série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ .

Con. Sn(x)	$T_{C,N}$ (K)	$\mu_{\text{ef}}$ ( $\mu_B$ )
0	52	2,97
0,1	60	3,06
0,3	55	2,91
0,5	36	2,82
0,6	25	2,69
0,65 (AFM)	41	3,01
0,7 (AFM)	51	3,02
0,9(AFM)	70	3,42

Dos dados mostrados na tabela anterior concluímos que o momento magnético efetivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ) diminui, quando se vai de  $x=0$  a  $x=0,6$ , o que é contrário ao esperado pelo aumento do volume da célula unitária, com a conseqüente diminuição do  $J$ . No entanto, a diferença de comportamento

poderia ser devida a mudanças no  $n_f$  e (ou)  $J$  promovida pela substituição do Ge pelo Sn. A temperatura de transição mostra um aumento de 52K em  $x=0$  para 60K em  $x=0,1$  acompanhado do aumento de volume da célula unitária. Estes dados complementam os resultados obtidos de experimentos sob pressão, os quais mostraram um decréscimo na temperatura de transição no composto  $x=0$  ( $UGe_2$ ) de 52K para 35K em 1,5Gpa [2-4]. Já para as concentrações de Sn maiores que 0,1, outros efeitos além da mudança de volume devem ser considerados. Vindo agora do lado do  $USn_2$ , o sistema é diferente do conjunto anterior.  $T_N$  vem caindo de 75K até 51K ( $x=0,7$ ). Isto vem acompanhado de redução moderada do  $\mu_{eff}$  e do volume. Portanto, para  $x \geq 0,7$  o sistema se comporta de maneira esperada. Na região entre  $x=0,6$  e  $x=0,7$  se poderia esperar algum comportamento tipo VS, fato que tem sido observado em outros sistemas, onde se tem competição de ordenamento ferro e antiferromagnético. Para esclarecer este ponto, foi preparada a amostra com  $x=0,65$ , na qual as curvas de ECZ-EC para campos entre 50 Oe e 5000 Oe revelam transições ferromagnéticas em  $T_c=26K$  e  $T_c=132K$  e uma antiferromagnética em  $T_N=41K$ , a qual resulta claramente visível em campos maiores que 1 kOe. Fazendo-se uma comparação entre as curvas de magnetização para vários campos, obtemos o resultado mostrado na figura IV.1.10:

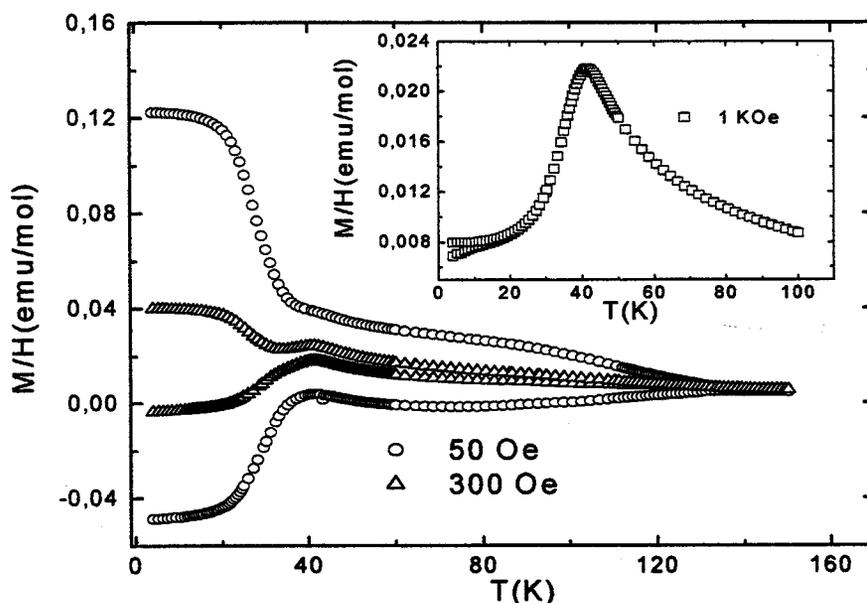


Figura IV.1.10 - Curvas de ECZ-EC para campos diferentes na amostra com  $x=0,65$  da série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ . No destaque temos o comportamento antiferromagnético para  $H=1kOe$ .

Medidas na mesma amostra em função do campo magnético até 6T, nas temperaturas de 5K e 36K, revelam um comportamento linear característico de compostos com ordenamento antiferromagnético. Os resultados anteriores e a análise dos difratogramas de raios-X levam a concluir que a amostra com  $x=0,65$  apresenta só uma transição antiferromagnética em  $T_N=41K$ , e que o comportamento em baixo campo  $H<500$  Oe é devido à presença de outra fase, provavelmente de  $USn$  [6,8].

Para a série de compostos  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ , o resultado das medidas de magnetização nas amostras com  $x=0,1$  e  $0,2$  é mostrado na figura IV.1.11:

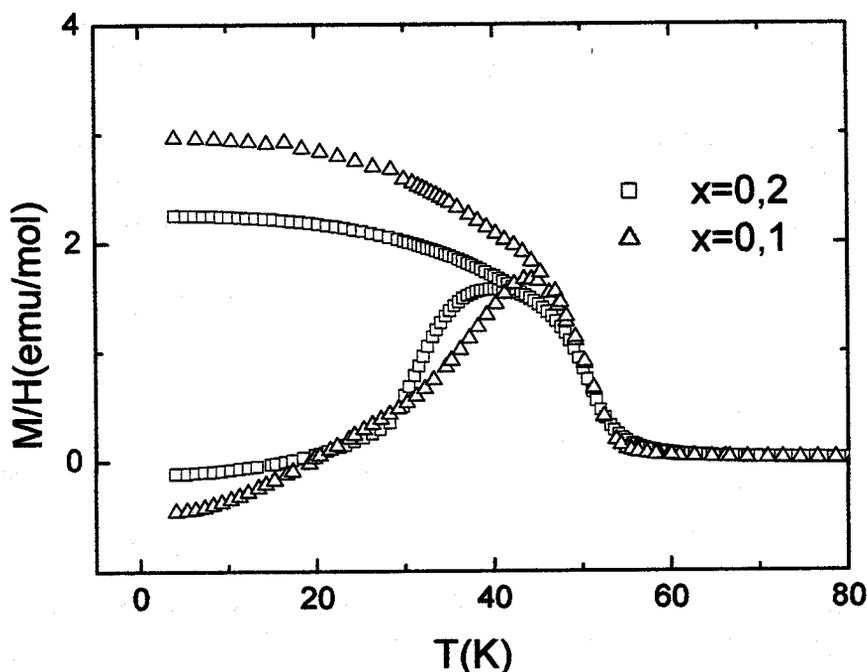


Fig IV.1.11-Curvas ECZ-EC ( $H=500$  Oe) nas amostras com  $x=0,1$  e  $0,2$  da série  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ , caracterizando a transição ferromagnética.

Na figura IV.1.11 observa-se comportamentos característicos de compostos ferromagnéticos com anisotropia e com transições ferromagnéticas muito próximas para  $x=0,1$  ( $T_c=51,3K$ ) e  $x=0,2$  ( $T_c=50,7K$ ), definidas a partir do mínimo da primeira derivada da magnetização ( $M/H$ ).

Já as amostras com  $x=0,3$  e  $0,4$  tem valores menores de magnetização ( $M/H$ ), e as curvas de ECZ-EC apresentam as características de sistemas de VS, como é mostrado na figura IV.1.12.

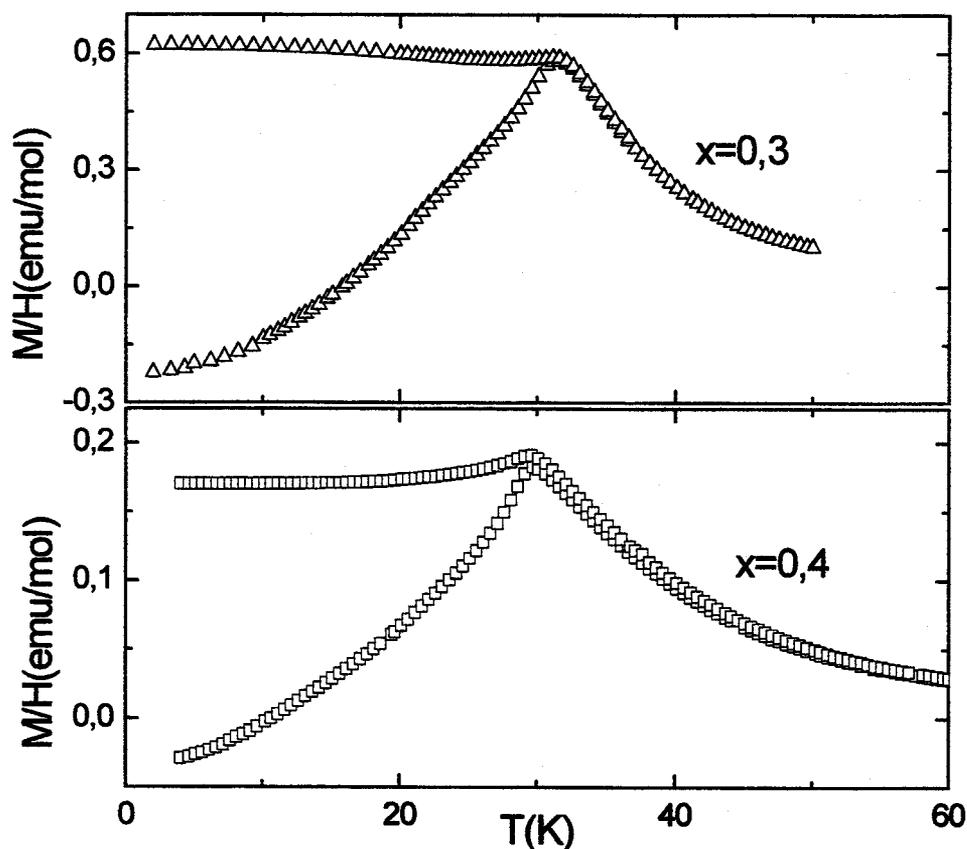


Figura IV.1.12 –Curvas ECZ-EC (50 Oe) características de sistemas com comportamento tipo VS, nas amostras com  $x=0,3$  e  $0,4$  da série  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ .

Em geral, para sistemas tipo VS como foi mostrado no capítulo I, a temperatura do máximo onde temos a diferença entre as curvas define a temperatura característica para a qual ocorre o congelamento dos spins, sendo 30K e 32 K para  $x=0,3$  e  $0,4$  respectivamente. A curva característica para  $x=0,3$  têm sido encontrada em sistemas de VS como  $U_2(Pd,Pt)Si_3$  [13,14], onde é observada na curva de EC em baixas temperaturas um valor da magnetização de saturação maior que  $M(T_f)$ . Já para a amostra com  $x=0,4$ , temos um comportamento observado em sistemas de VS como o  $URh_2Ge_2$  [15], onde a magnetização de saturação tem um valor menor do que  $M(T_f)$ .

Como foi apontado no capítulo I, o sistema de VS apresenta a dependência tipo  $H^{2/3}$  da temperatura característica com o campo magnético [16]. Assim, um estudo das curvas de magnetização (ECZ) em vários campos mostrou um comportamento similar nas duas amostras o qual pode ser observado na amostra com  $x=0,4$  na figura IV.1.13.

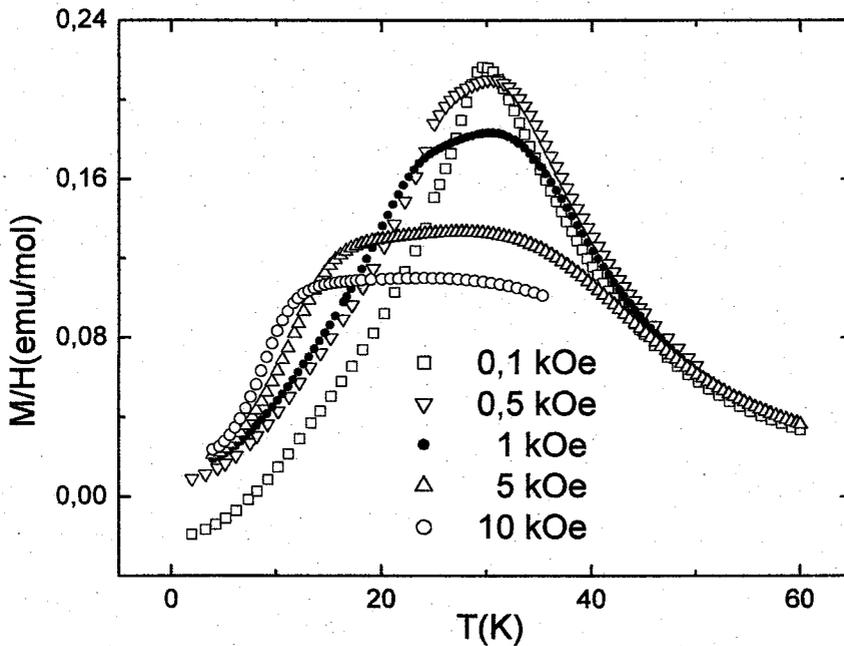


Fig IV.1.13-Curvas  $M/H$  em vários campos magnéticos  $H$  na amostra com  $x=0,4$  da série  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ .

Fazendo uma estimativa do  $T_f$  como a temperatura característica onde é observada a separação das curvas de ECZ-EC, ou onde a curva de ECZ experimental a queda para baixas temperaturas, e plotando contra  $H^{2/3}$ , obtemos uma relação linear para as amostras com  $x=0,3$  e  $0,4$ . Na figura IV.1.14 mostramos o resultado para a amostra com  $x=0,4$ , o qual, dentro da margem de erro (aumenta com o campo), está em boa concordância com esta dependência.

Outro estudo que pode ser realizado em sistemas de VS é a magnetização remanente em função do tempo, em uma dada temperatura ( $M_{IRM}$ ). Nesta medida a amostra é esfriada em campo zero (ECZ) desde uma temperatura maior que  $T_f$  até temperaturas  $T < T_f$ . É aplicado, então, um campo magnético  $H=5$  kOe durante 5 min, que depois é desligado em  $t=0$ , e é realizada a medida. As curvas obtidas seguem uma dependência encontrada em vários sistemas de VS [14] dada pela expressão:

$$M_{IRM}(T, t) = M_0(T) + \alpha(T) \log(t) + \beta(T) \exp(-t/\tau(T)) \quad (IV.1.1)$$

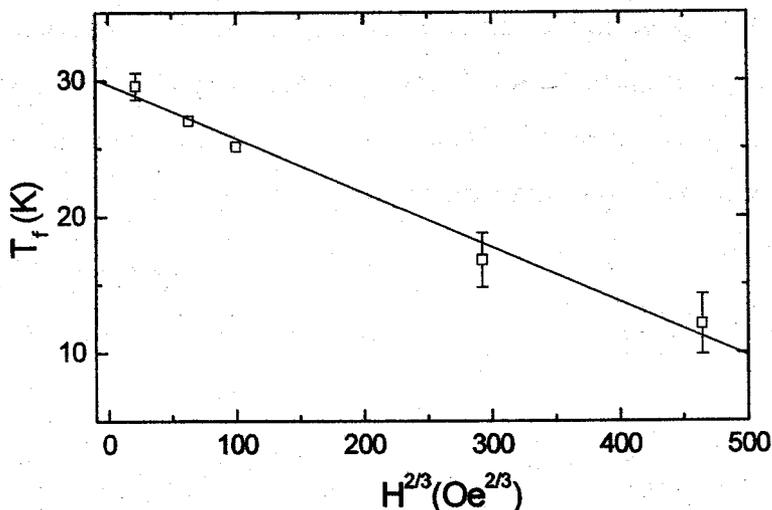


Figura IV.1.14 - Dependência da temperatura característica  $T_f(K)$  com  $H^{2/3}$  para a amostra  $x=0,4$  da série  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ .

A seguir na figura IV.1.15 é mostrado o resultado na amostra para  $x=0,3$  ( $T=6K$ ), mas resultados similares são obtidos para amostra com  $x=0,4$ . A linha contínua mostra uma simulação com os parâmetros  $M_0=0,135$  emu/g,  $\alpha=-0,027$  emu/g,  $\beta=-0,006$  emu/g e  $\tau=2000$  seg:

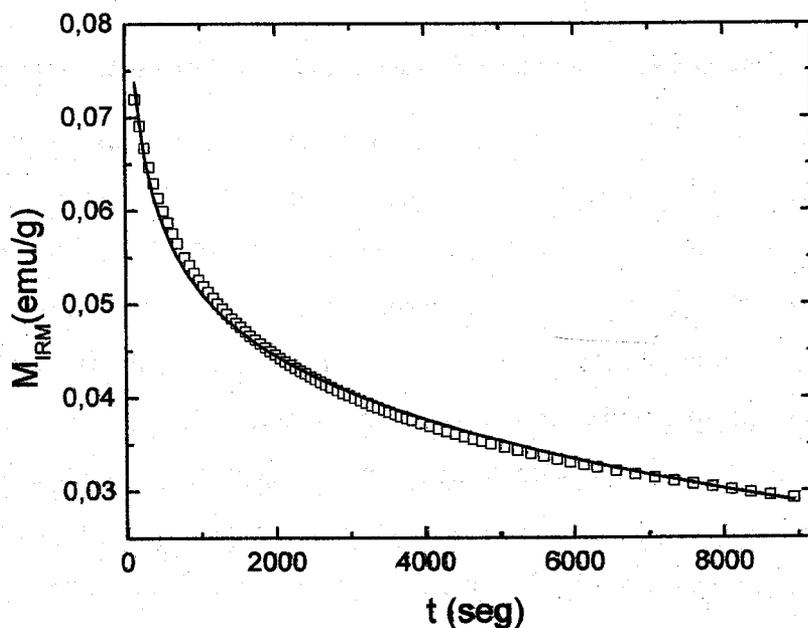


Figura IV.1.15- Curva de relaxação  $M_{IRM}$  vs t ( $T=6K$ ) para o composto com  $x=0,3$  da série  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ .

Contudo, boas simulações também podem ser obtidas considerando somente o termo logarítmico:

$$M_{IRM}(T, t) = M_0(T) + \alpha(T) \log(t) \quad (IV.1.2)$$

Esta equação anterior tem sido a mais usada para caracterizar sistemas com comportamento de vidro de spin [17]. Na figura IV.1.16 mostramos o resultado da simulação usando a equação IV.1.2 na amostra com  $x=0,4$ . Resultados semelhantes são obtidos para  $x=0,3$ . Na simulação foram obtidos os parâmetros  $M_0=0,052$  emu/g e  $\alpha=-0,0115$  emu/g (parâmetro chamado de viscosidade magnética) para  $t > 0$ :

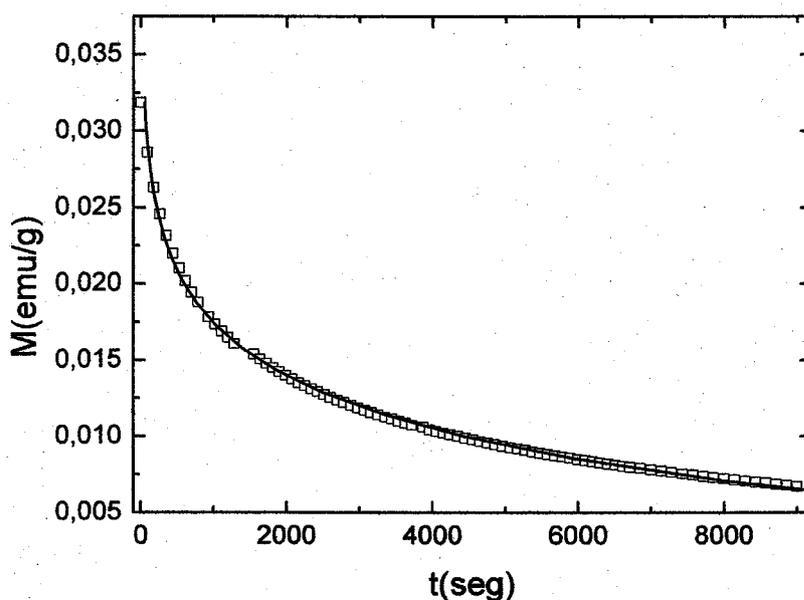


Figura IV.1.16- Curva de relaxação  $M_{IRM}$  vs  $t$  ( $T=7K$ ) para o composto  $x=0,4$  da série  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ .

## Discussão

O estudo da série  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$  revelou, através das medidas de resistividade uma curvatura negativa em alta temperatura ( $T > 60K$ ) associada a flutuações de spin ou contribuição Kondo, sendo evidentes nas amostras próximas aos extremos das concentrações com  $x=0$  e  $x=1$ . Do resultado mostrado na tabela IV.1.2, verifica-se que o coeficiente eletrônico  $\gamma$  (contribuição eletrônica) não muda significativamente com a introdução do Sn. Conseqüentemente é possível

que a densidade de estados também não seja afetada neste caso. Para as amostras intermediárias temos uma pequena diferença, influenciado provavelmente pela presença de outra fase ou pela proximidade da possível fase de VS, ou transição magnética a temperaturas mais baixas. Quanto à temperatura de Debye, a ligeira redução para amostra com  $x=0,9$  poderia ser devido à contribuição antiferromagnética ao termo  $T^3$  do calor específico.

Medidas de magnetização indicam uma queda no momento magnético efetivo para as amostras intermediárias, acompanhando a redução na temperatura de ordenamento. Este comportamento mostra que efeitos de mudança na hibridização 5f-p, ou no caráter eletrônico com a substituição do Ge pelo Sn, são dominantes sobre efeitos de variação de volume da célula unitária.

O resultado geral pode ser mostrado no diagrama de fases da figura IV.1.17.

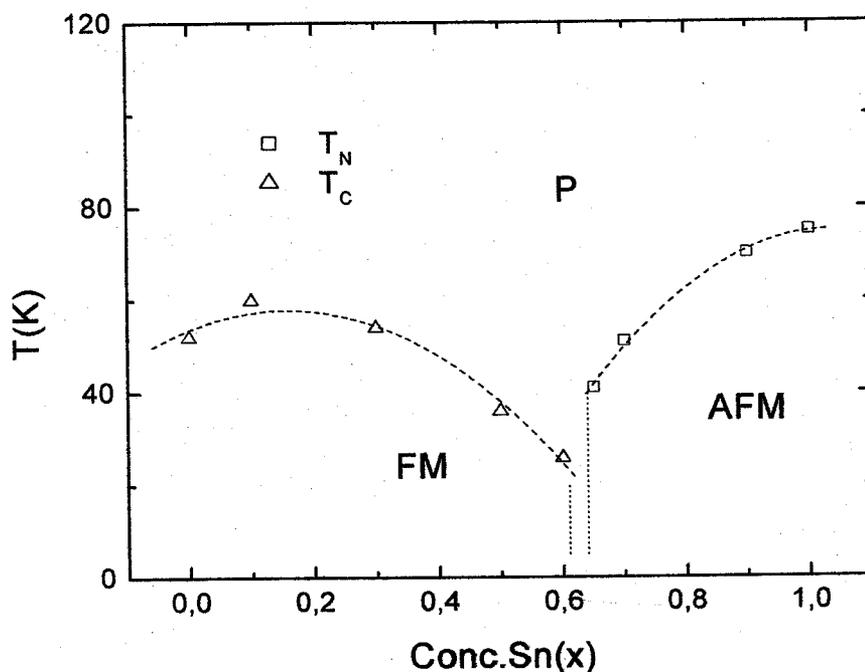


Figura IV.1.17 – Diagrama de fases do sistema  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$ , mostrando as regiões com comportamento ferro e antiferromagnético.

A preparação do composto com  $x=0,65$  visando observar um comportamento de VS mostrou um comportamento antiferromagnético com  $T_N=41K$ , sendo que em campos baixos é revelada a presença de outra fase:  $USn$ , com transições ferromagnéticas. No entanto, a competição entre ordenamento ferro e antiferromagnético poderia ser uma condição necessária, mas não suficiente

para a formação do estado de VS. Assim, temos uma fase ferromagnética que predomina para  $x \leq 0,6$ , mas depois muda para a fase antiferromagnética para  $x \geq 0,65$ , mostrando que não existe uma continuidade entre as duas fases ou, uma continuidade que muda de forma muito abrupta para uma faixa estreita de composição.

Assim, com a substituição do Sn pelo Ge, não observamos a formação da fase de VS. No entanto, a substituição pelo elemento de transição (Ni) mostrou fortes evidências de formação da fase de VS para as concentrações de  $x=0,3$  e  $0,4$ . Medidas de magnetização em função da temperatura em baixo campo (ECZ-EC), em função do campo magnético para temperaturas abaixo da temperatura de congelamento  $T_f$ , e de magnetização remanente em função do tempo mostram comportamentos característicos de sistemas de VS. O resultado geral pode ser observado no diagrama de fases da figura IV.1.18.

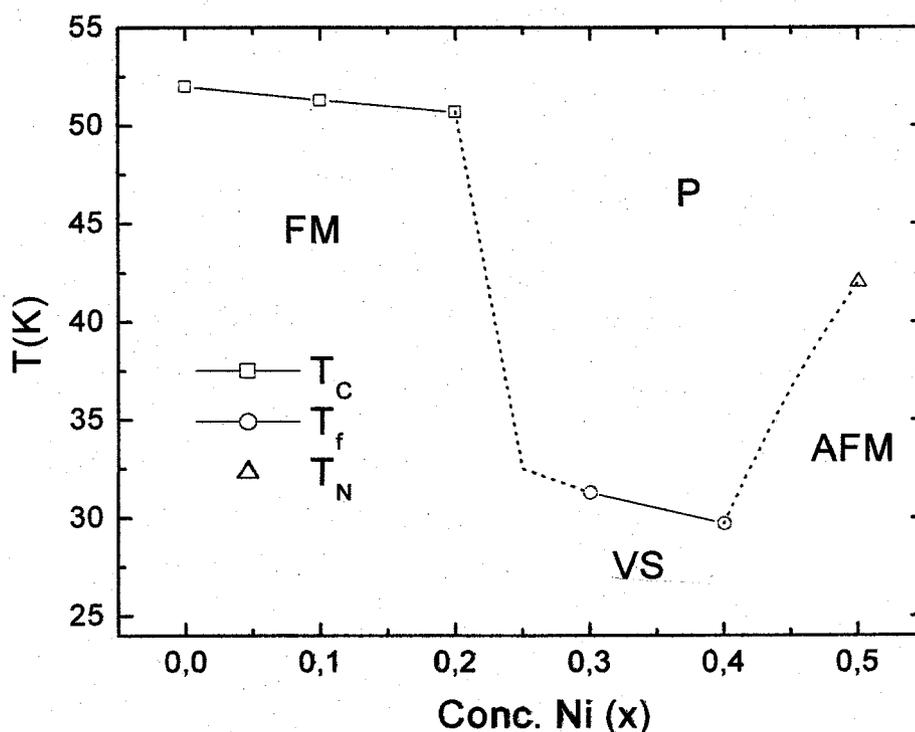


Figura IV.1.18- Diagrama de fases para o sistema  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ . As linhas tracejadas são hipotéticas.

De forma geral, os resultados mostram que a substituição do Ge por um elemento de transição (Ni) provoca fortes mudanças no comportamento magnético do sistema. No caso do

sistema  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ , é provável a formação de um composto intermediário em  $x=0,25$   $U_2NiGe_3$ , que apresenta comportamento de VS, com estrutura hexagonal da família  $AlB_2$  a exemplo do que ocorre com os sistemas  $U_2MSi_3$  ( $M$  =metal de transição) [18] e  $U_2CuGa_3$  [19]. No entanto, outros estudos são necessários para a comprovação desta possibilidade. O comportamento de VS observado para as amostras com  $x=0,3$  e  $0,4$  do sistema  $U(Ge_{1-x}Ni_x)_2$ , leva a concluir também a influência da hibridização  $5f-s,d$  nas propriedades magnéticas do sistema.

## IV.2-Estudo do $Y_{1-x}U_xGe_2$ na fronteira entre ferromagnetismo e supercondutividade.

### IV.2.1- Preparação de amostras e raios-x

A preparação das amostras foi realizada em forno de arco a partir dos materiais constituintes U (IPEN), Ge (5N-Johnson) e Y(4N-Johnson) e com tratamento térmico por 7 dias a temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . A análise dos difratogramas de raios-X foi realizada a partir das estruturas conhecidas  $YGe_2$  [12] e  $UGe_2$  [2-4], na seqüência de mudança da concentração de urânio (x), revelando a formação da estrutura ortorrômbica para  $x < 0,8$  em correspondência com o tipo de estrutura do  $YGe_2$  e, para  $x = 0,9$  e  $x = 1$ , também ortorrômbica, mas do tipo do composto  $UGe_2$ . Para a concentração de  $x = 0,8$  foi encontrada uma mistura de fases. A existência deste 'gap' ou descontinuidade com a diluição do U com um elemento metálico (La, Y etc) tem sido observado em outros sistemas como, por exemplo, o  $UAl_2$  (ver ref. do capítulo I).

A estrutura do  $UGe_2$  é mostrada na figura IV.2.1. A mesma é formada por átomos de U em coordenação com 10 átomos de Ge formando um prisma triangular e cadeias ao longo do eixo "a". As posições dos átomos são dadas por: U(1) (0, 0,14, 0,5); Ge(1) (0, 0,308, 0); Ge(2) (0,0,0) e Ge(3) (0,5, 0,5, 0,5) [20], com três posições para o Ge.

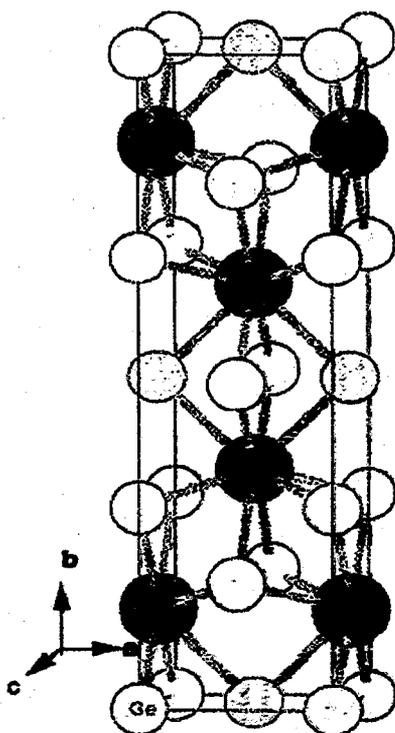


Figura IV.2.1- Estrutura cristalográfica do  $UGe_2$ , extraído da referência [20].

O resultado da análise dos difratogramas de raios-x é mostrado, como exemplo, para o composto com  $x=0,5$  ( $Y_{0,5}U_{0,5}Ge_2$ ) na figura IV.2.2. Pode ser observada uma boa aproximação da simulação aos dados experimentais, dentro da margem de erro estimada (ver tabela IV.2.1). No entanto, no processo de simulação foi notada uma sensibilidade dos picos (hkl) com k grande à mudanças do parâmetro b. Na figura IV.2.2, por exemplo, para o pico em  $2\theta \approx 46^\circ$  correspondente ao (hkl, 1, 13, 0), a aparente diferença com a simulação pode ser corrigida dentro da margem de erro para o parâmetro b.

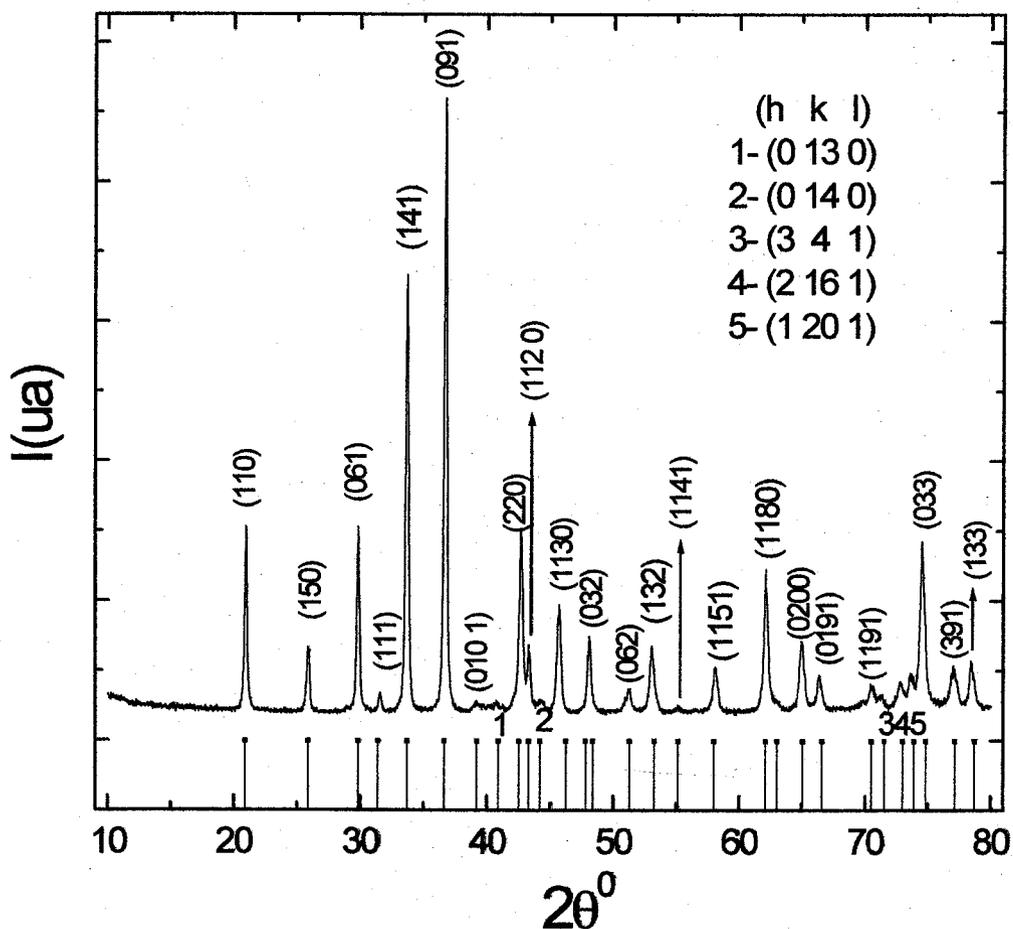


Figura IV.2.2- Difratograma de raios-X da amostra com  $x=0,5$ . As posições (linhas) são uma simulação com os parâmetros de rede  $a=4,282 \text{ \AA}$   $b=28,876 \text{ \AA}$  e  $c=3,829 \text{ \AA}$ .

Assim, os cálculos mediante a indexação dos picos tomando como referência as amostras conhecidas dos extremos com  $x=0$  e  $x=1$ , e seguindo uma seqüência na medida do aumento (ou diminuição) da concentração de urânio  $U(x)$ , forneceram os parâmetros dados na tabela IV.21. Para os compostos com  $x=0$  e  $x=1$  foram obtidos parâmetros próximos da literatura como mostrado também na tabela IV.2.2.

Tab IV.2.1- Parâmetros de rede da série  $Y_{1-x}U_xGe_2$ .

Conc.(x)	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,9
a (Å) ( $\pm 0,4\%$ )	4,189	4,192	4,175	4,282	4,284	4,276	4,027
b (Å) ( $\pm 1\%$ )	30,20	30,19	30,18	28,88	28,64	28,51	15,23
c (Å) ( $\pm 0,4\%$ )	3,969	3,939	3,871	3,829	3,831	3,844	4,128
V (Å <sup>3</sup> ) ( $\pm 0,8\%$ )	502	499	488	474	470	469	253

Tab IV.2.2- Parâmetros de rede para as amostras com  $x=0$  e 1,0.

Conc.(x)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0	4,141	30,39	3,992
	4,106 [12]	29,986	3,995
1,0	4,020	15,16	4,120
	4,009 [3]	15,089	4,095

Das tabelas anteriores podemos concluir que o volume da célula unitária diminui com o aumento da concentração de U (x), quando x vai de 0 a 0,7.

#### IV.2.2-Resistividade.

O comportamento geral da resistividade na série é mostrado a seguir em algumas amostras na figura IV.2.3. O resultado mostra a transição supercondutora na amostra com  $x=0$ ,  $T_{cr}=3,7$  K, em bom acordo com dados da literatura [1]. A temperatura de transição ao estado supercondutor foi definida na região onde experimenta a queda na resistividade. No entanto, é necessário destacar que a curva de resistividade para  $x=0$  apresentou uma queda suave entre as temperaturas de 3,7K até 3K, a partir dessa temperatura teve uma queda abrupta indo pra zero em 2,4 K aproximadamente.

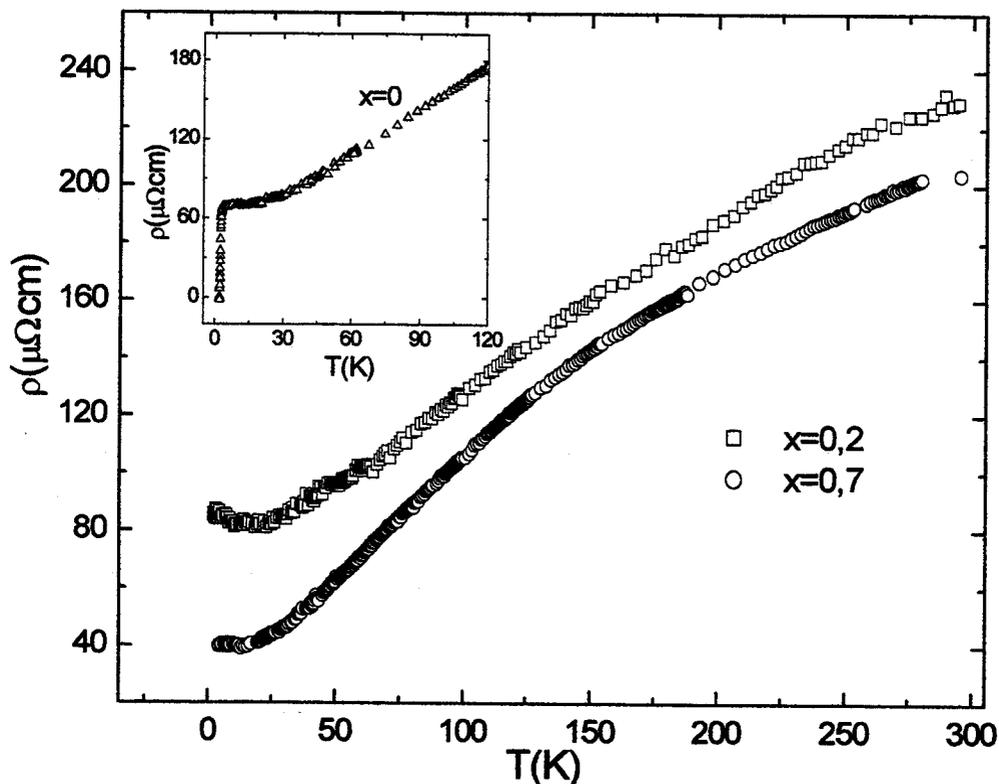


Figura IV.2.3- Resistividade em algumas amostras da série  $Y_{1-x}U_xGe_2$ . No destaque observamos transição supercondutora em  $T_{cr}=3.7K$  para o composto com  $x=0$ .

Detalhes do comportamento em baixas temperaturas pode ser observado nas figuras IV.2.4 e IV.2.5. A dependência tipo  $AT^2$  foi encontrada para os compostos com  $x=0,6, 0,7, 0,9$  e  $1,0$  e pode ser observada na figura IV.2.4 para o composto com  $x=0,6$ . Para as amostras intermediárias com  $x=0,4$  e  $x=0,5$  temos uma dependência  $(-\ln T)$ , que é um comportamento característico do efeito Kondo. Já para as concentrações com  $x=0,2$  e  $0,3$  temos um comportamento linear ( $aT$ ) característico de sistemas tipo NLF que aparece na fronteira do PCQ onde as transições FM, VS ou supercondutora vão pra zero. Estes comportamentos são mostrados em duas amostras correspondentes a cada região na figura IV.2.5.

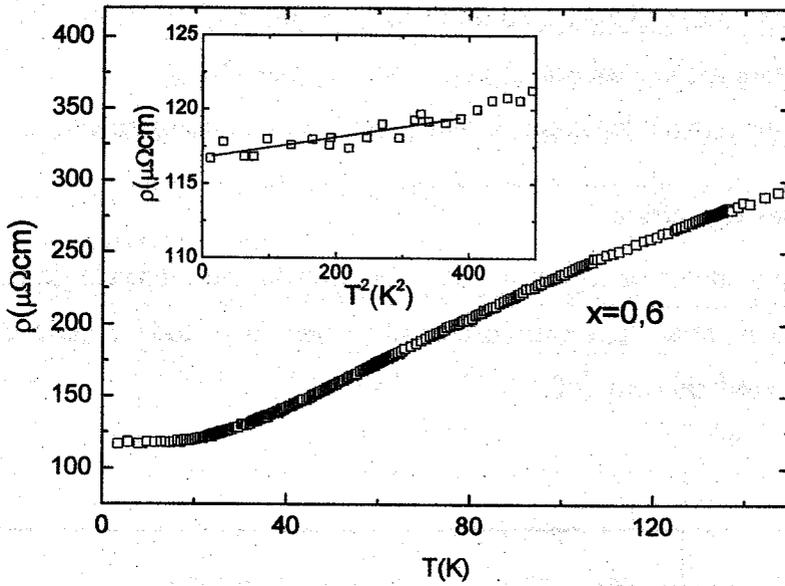


Figura IV.2.4- Resistividade no composto com  $x=0,6$ . No destaque é mostrado a dependência  $AT^2$  em baixas temperaturas ( $T < 15K$ ).

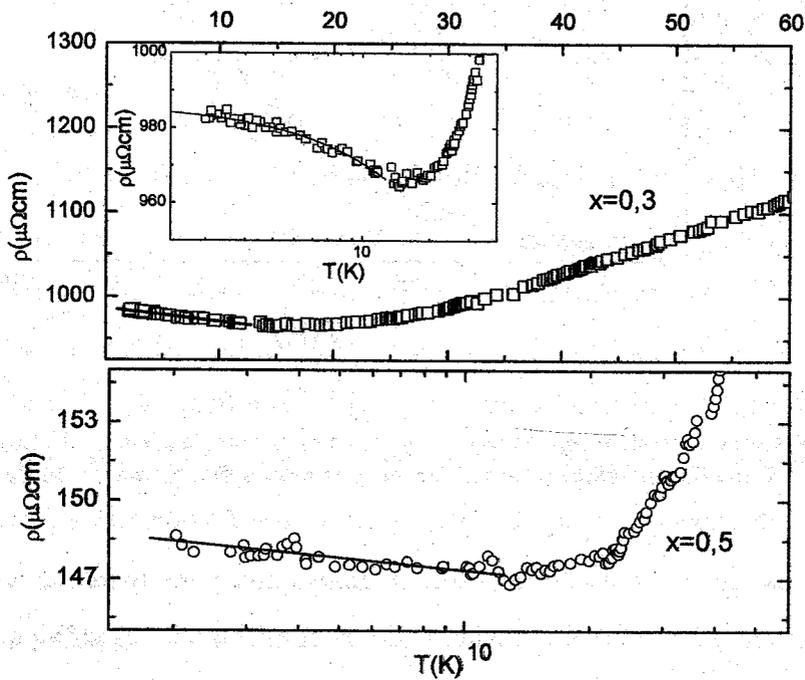


Figura IV.2.5- Resistividade na amostra com  $x=0,5$  mostrando o comportamento  $-\ln T$  e o regime linear em  $x=0,3$  (NLF). No destaque temos a dependência linear em escala logarítmica.

A amostra com  $x=0,5$  apresenta um comportamento  $-\ln T$  mais acentuado que a amostra com  $x=0,4$ , e por este motivo foi escolhida para a comparação. Para o composto com  $x=0,3$ , é evidente do destaque que não há dependência  $-\ln T$ , tendo um comportamento linear.

#### IV.2.3-Calor específico.

As medidas de calor específico foram realizadas no intervalo de temperaturas de 5K a 40K. Os resultados mostram um comportamento típico para toda a série e é apresentado na figura IV.2.6 para a amostra com  $x=0,6$ .

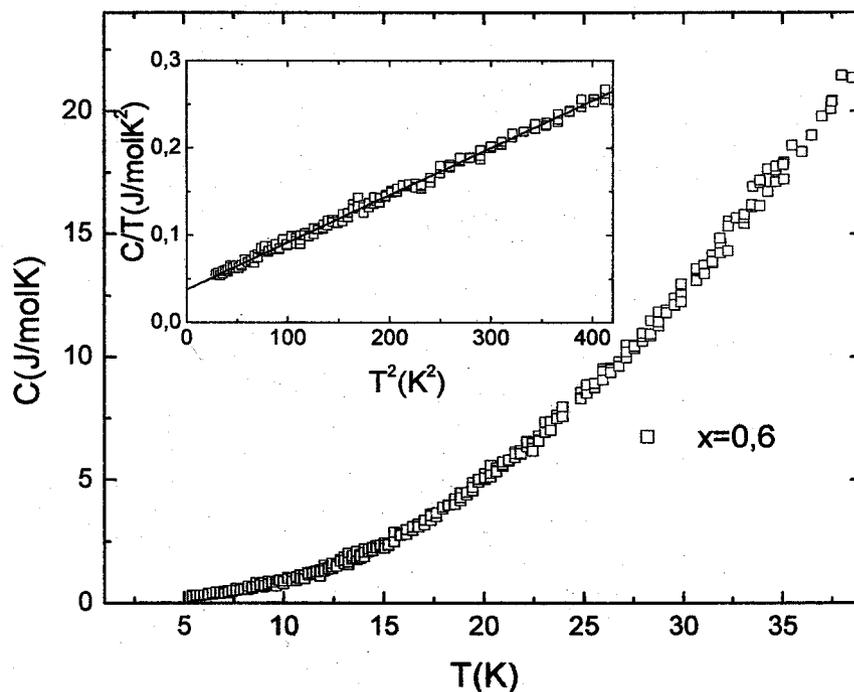


Figura IV.2.6- Calor específico representativo para as amostras da série  $Y_{1-x}U_xGe_2$ . No destaque temos  $C/T$  vs  $T$  em baixas temperaturas, que usamos para a determinação de  $\gamma$  e  $\theta_D$ .

Os dados de calor específico foram analisados para todas as amostras no intervalo de temperaturas entre 5K e 20 K, considerando as contribuições eletrônica e de fônons ( $C=\gamma T+\beta T^3$ ) e o resultado é mostrado na tabela IV.2.3. Diminuindo a temperatura até 1,7K, as medidas nos compostos com  $x=0,2$  e  $0,3$ , que apresentaram o comportamento linear na resistividade em baixas temperaturas, mostraram um aumento na curva  $C/T$  vs  $T$ ,  $1,7K < T < 2,4K$  ( $x=0,2$ ) e  $1,7K < T < 3K$

( $x=0,3$ ), sendo difícil definir a dependência pelo curto intervalo de temperatura e a margem de erro. Este aumento pode estar associado entre outras causas à presença de transições magnéticas, efeito Kondo ou comportamento tipo NLF. No entanto, somente analisando os dados de resistividade, calor específico e magnetização em conjunto teríamos alguma conclusão sobre este comportamento em baixas temperaturas.

Tabela IV.2.3- Resultados do calor específico na série  $Y_{1-x}U_xGe_2$   
+ Em unidades de  $mJ/molK^2$

Conc. $U(x)$	$\gamma(mJ/molUK^2)$ ( $\pm 10\%$ )	$\Theta_D(K)$ ( $\pm 10\%$ )
0	5 <sup>+</sup>	253
0,2	5	229
0,3	10	236
0,4	48	234
0,5	62	211
0,6	63	221
0,7	66	216
0,9	57	217
1,0	29	214

O coeficiente eletrônico  $\gamma$  não muda significativamente na região de concentrações entre  $0,4 \leq x \leq 0,9$ , mostrando uma queda para as concentrações de  $x=0,2$  e  $0,3$  com valores característicos para metais, como é obtido para o composto com  $x=0$ . No entanto, a estimativa deste coeficiente a partir da extrapolação para  $0K$  na dependência  $C/T$  vs  $T$ , resultou em valores  $\gamma_{extrp}=150 mJ/molUK^2$  e  $80 mJ/molUK^2$  para os compostos com  $x=0,2$  e  $0,3$  respectivamente. Por outro lado, a temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) não tem uma mudança significativa ficando em média na ordem de  $225K$ , refletindo o mesmo comportamento para o espectro de fônons.

#### IV.2.4-Magnetização

As amostras com  $x=0,2$  e  $0,3$  mostram um comportamento monotônico em baixas temperaturas seguindo a dependência  $\chi \sim T^{-0,6}$ , a qual tem sido encontrada em outros sistemas de urânio como o  $Th_{1-x}U_xCu_2Si_2$  na fronteira do ferromagnetismo [22], e é característica em sistemas

tipo NLF. Este tipo de comportamento já era esperado considerando a dependência linear da resistividade para temperaturas  $T < 10K$ , para as concentrações de  $x = 0,2$  e  $0,3$ . Na figura IV.2.7 é mostrado o resultado na amostra com  $x = 0,2$ .

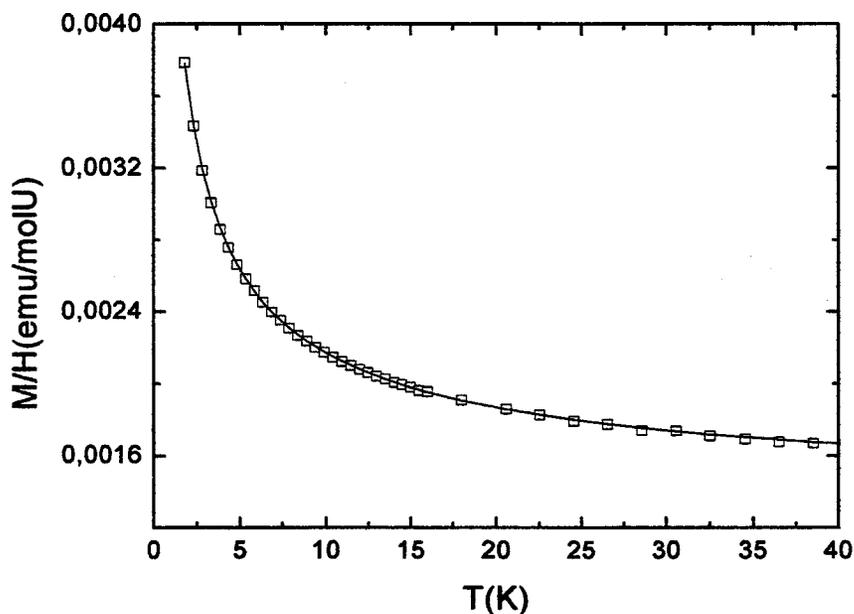


Figura IV.2.7-Curva  $M/H$  vs  $T$  para o composto com  $x = 0,2$ . A linha contínua é uma simulação com a dependência  $\chi \sim cT^{-0,6}$ , característica de um comportamento tipo NLF.

As curvas de magnetização em (ECZ-EC) esfriamento em campo zero e com campo para as concentrações  $x \geq 0,4$  apresentam diferenças, o que revela a anisotropia do sistema. Para as concentrações intermediárias de  $x = 0,4, 0,5, 0,6$  e  $0,7$  temos a presença de duas transições com dois “máximos” na curva de ECZ em baixo campo. Os difratogramas de raios-x mostram praticamente a formação de uma só fase, de acordo a indexação com a estrutura ortorrômbica, indicando que as duas transições seriam intrínsecas a um só composto. Um estudo da magnetização em função da temperatura para vários campos revela um alargamento do segundo máximo, sendo que o primeiro não muda significativamente, o que sugere que o segundo pico estaria associado a uma transição de tipo ferromagnética e o primeiro provavelmente a um tipo VS, de acordo com o comportamento geral de um VS reentrante [14]. No entanto, outras medidas seriam necessárias para chegarmos a alguma conclusão neste sentido. Na figura IV.2.8 é mostrada a magnetização em vários campos para a amostra com  $x = 0,5$ .

Resultados similares tem sido obtidos em outros sistemas como o  $U_2PtSi_3$  onde a diferença entre os picos é claramente visível em campos abaixo de 500 Oe, desaparecendo para campos da ordem de 1000 Oe [14].

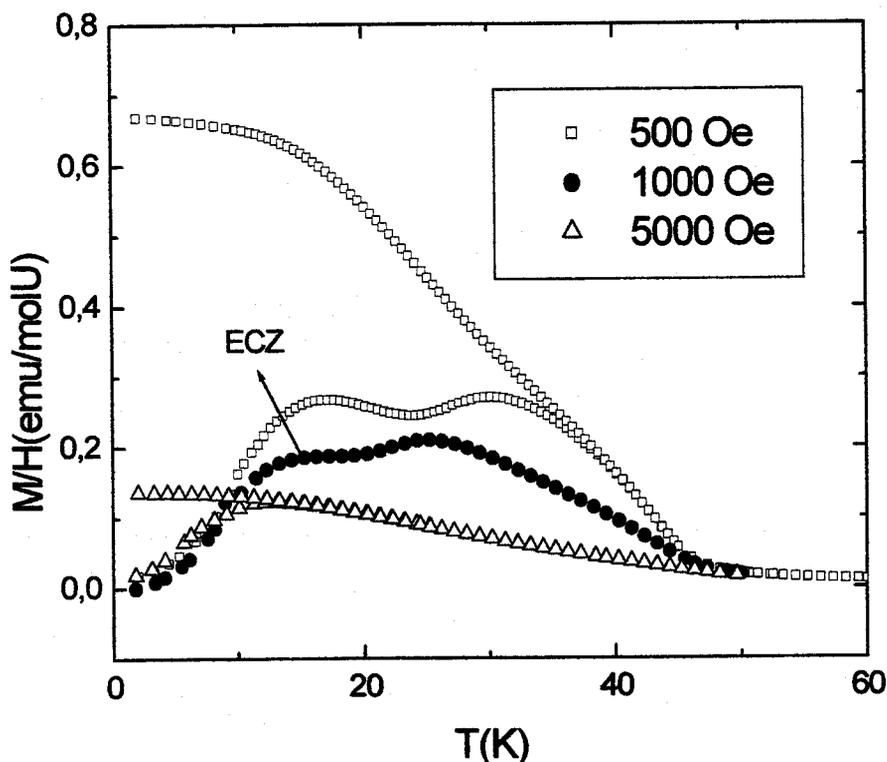


Figura IV.2.8- Magnetização da amostra  $Y_{0,5}U_{0,5}Ge_2$  para vários campos.

Na amostra com  $x=0,4$  as curvas de ECZ-EC (500 Oe) mostram uma diferença em 6K aproximadamente, semelhante ao comportamento anisotrópico de um ferromagneto. No entanto, medidas em baixo campo (50 Oe e 100 Oe) revelam o aparecimento do segundo máximo em 20K.

A amostra com  $x=0,6$  também apresenta o mesmo comportamento que as de  $x=0,4$  e  $x=0,5$ , com duas transições em  $T=35K$  e  $54K$  (estimadas a partir do mínimo da primeira derivada em  $M/H$  vs  $T$ ). Da mesma forma, medidas em baixo campo (50 Oe-100 Oe) na amostra com  $x=0,7$ , resultaram em  $T=37 K$  e  $47 K$  respectivamente. Em campos maiores que 200 Oe, a diferença já não é claramente visível.

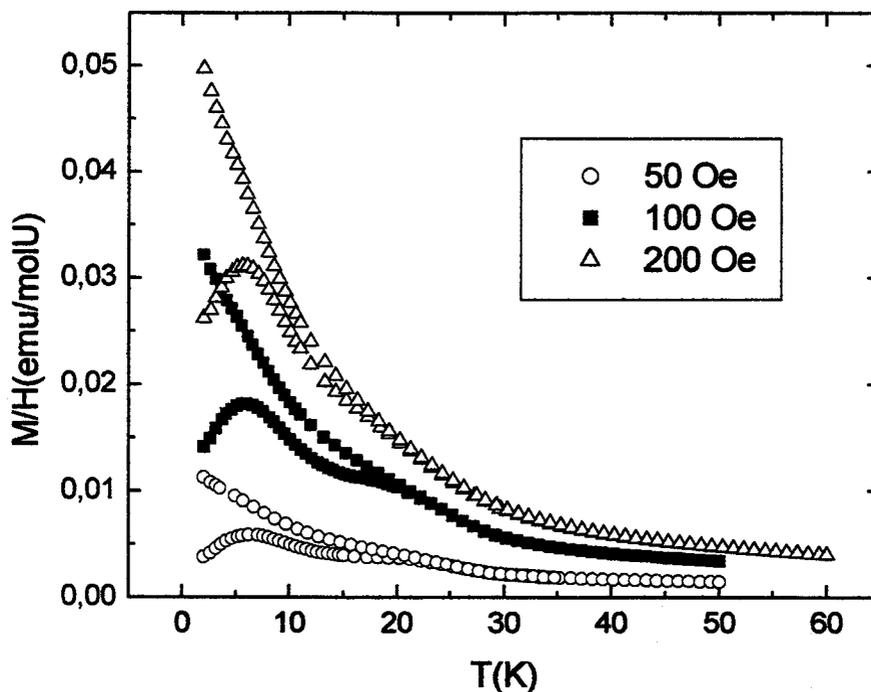


Figura IV.2.9- Curvas de ECZ-EC da amostra com  $x=0,4$  em vários campos.

### Discussão

As medidas de magnetização apontam para um estado de VS reentrante para as amostras com  $0,4 \leq x \leq 0,7$ , com comportamento semelhante ao de outros sistemas na mudança de  $M/H$  em função do campo magnético [14], como foi mostrado na figura IV.2.8. Por outro lado, as amostras com  $x=0,9$  e  $x=1$  apresentam só uma transição ferromagnética e medidas nas amostras com  $x=0,2$  e  $x=0,3$  mostraram ausência de magnetismo até a temperatura de 1,8K. Assim das medidas magnéticas o sistema vem do ferromagnetismo para  $x=1$ , passando por uma região em que coexistem as fases de VS e FM ( $0,4 \leq x \leq 0,7$ ) para uma outra região em que não é observado magnetismo para  $x < 0,4$ .

As curvas de resistividade mostram uma mudança na região de baixas temperaturas com a concentração: as amostras com  $x=0,6, 0,7, 0,9$  e  $1,0$  apresentaram a dependência  $AT^2$ ;  $x=0,4$  e  $0,5$  um tipo Kondo ( $-\ln T$ ) ( $T < 10K$ ); e por último os compostos com  $x=0,2$  e  $0,3$  mostram um comportamento linear, para  $T < 10K$ , característico de sistemas tipo NLF. Desta forma, indo de  $x=1$  a  $x=0,2$  temos um comportamento de rede de Kondo ( $x \geq 0,6$ ), passando por impureza de

Kondo ( $x=0,4$  e  $0,5$ ) para NLF em  $x=0,2$  e  $0,3$ . Medidas de calor específico até  $1,7K$  mostraram um aumento na curva  $C/T$  vs  $T$  para  $T < 3K$  ( $x=0,3$ ) e  $T < 2,4K$  ( $x=0,2$ ). Contudo, em termos de calor específico, seriam necessárias medidas a temperaturas mais baixas ( $T < 1,7K$ ) para termos uma visão mais ampla do que esta ocorrendo, como foi mostrado no estudo do sistema

$Th_{1-x}U_xCu_2Si_2$  [23].

De acordo com o modelo proposto por Castro Neto et al (ver capítulo I e [24]), na proximidade do ponto crítico quântico (PCQ) a presença de anisotropia magnética e desordem conduz a formação de fases de Griffiths com spins 'gigantes' em agregados magnéticos com predições para o calor específico e susceptibilidade magnética dados por:  $C/T \sim \chi(T) \sim T^{\lambda-1}$ . Neste sentido, medidas de magnetização mostraram uma dependência  $M/H(T) \sim T^{\lambda-1}$  com  $\lambda \approx 0,4$  nas amostras com  $x=0,2$  e  $x=0,3$ , o que indica um comportamento tipo NLF e confirma a hipótese formulada a partir do resultado da resistividade.

A teoria de flutuações de spin desenvolvida por Millis and Continentino (ver capítulo I) para explicar o comportamento NLF, prediz na proximidade do PCQ ferromagnético dependências para a resistividade ( $\rho = \rho_0 + cT$ ) e o calor específico ( $C/T \sim \log T$ ). Assim, neste caso para ter uma aplicação deste modelo aos nossos resultados seria necessário medidas de calor específico em temperaturas mais baixas ( $T < 1,5K$ ). Por outro lado, a teoria desenvolvida por Tsvetik et al (capítulo I) revela na proximidade do PQC relações específicas em função do campo magnético para o calor específico e a susceptibilidade, e também a existência de dependência na susceptibilidade  $\chi \sim T^{-\eta}$ , a qual é encontrada no nosso sistema. Desta forma, ambos os modelos podem ser evocados para explicar o comportamento tipo NLF nos nossos compostos: o que assume a existência de desordem com a formação de fases de Griffiths ou a proximidade ao PCQ. A escolha de um ou outro pode ser feita usando medidas de calor específico em baixas temperaturas ( $T < 1,5K$ ) e de magnetização em função do campo magnético para varias temperaturas.

O resultado geral apresentado pode ser observado no diagrama de fases da figura IV.2.10. Observamos a formação de regiões com fases diferentes FM, VS reentrante e NLF. Neste sentido, a representação destes compostos em uma simples escala do diagrama de Doniach, não é apropriada. Assim, em experimentos sob pressão no composto  $UGe_2$  foi observado o comportamento NLF nas vizinhanças da supercondutividade [2]. O mesmo comportamento (NLF) é observado para as concentrações de  $x=0,2$  e  $0,3$  na proximidade aonde o magnetismo

(FM ou VS reentrante) vai a zero, causado pela substituição química do íon de terra rara, como já foi observado em muitos sistemas de U (ver capítulo I). A supercondutividade no lado esquerdo do diagrama poderia ser propriedade intrínseca só do composto com  $YGe_2$ . No entanto, outros estudos na faixa de concentração de  $x=0$  a  $x=0,2$  seriam necessários.

Finalmente, outros estudos em baixas temperaturas forneceriam informação adicional sobre o comportamento NFL, encontrado para as concentrações de  $x=0,2$  e  $0,3$  nas medidas de resistividade e magnetização.

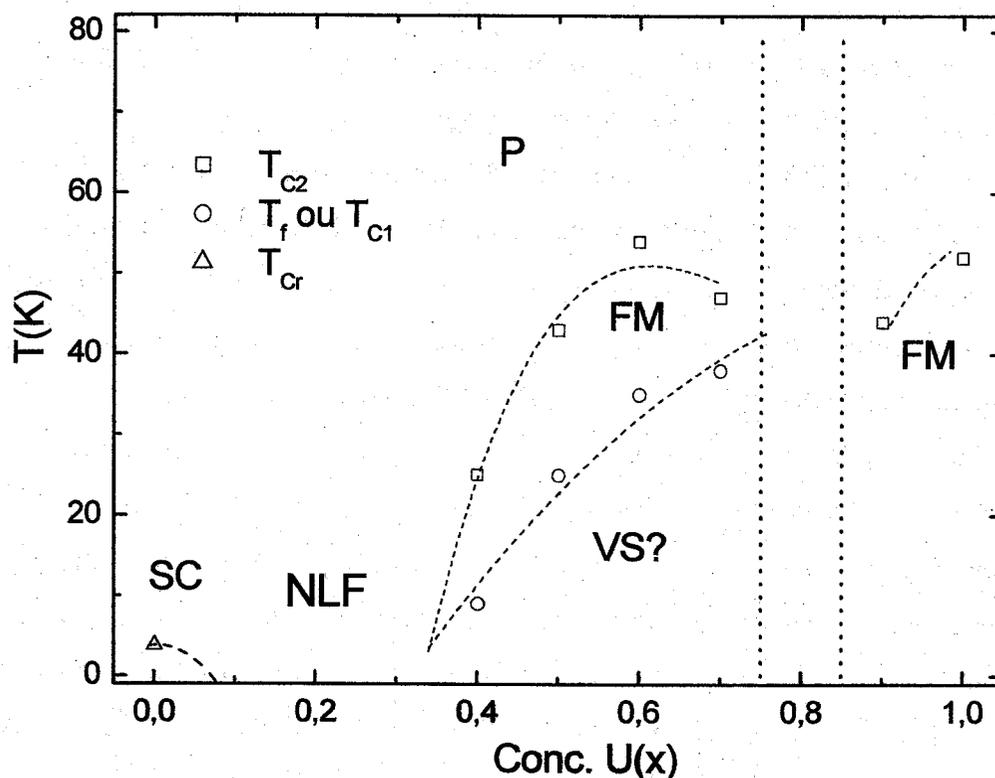


Figura IV.2.10 Diagrama de fases do sistema  $Y_{1-x}U_xGe_2$

### IV.3- Conclusões

#### IV.3.1- Estudo da série $U(Ge_{1-x}M_x)_2$ com $M=Sn$ e $Ni$ .

No estudo do sistema  $U(Ge_{1-x}Sn_x)_2$  não foi observada a formação da fase de VS como resultado da competição entre ordenamento ferro e antiferromagnético. No entanto, a substituição do Ge por Ni mostrou evidências de formação da fase de VS para as concentrações de  $x=0,3$  e  $x=0,4$ , como resultado de competições de ordenamento ferro e antiferromagnético e influenciadas provavelmente por mudanças na hibridização 5f-s,d.

#### IV.3.2- Mudanças nas propriedades físicas na série $Y_{1-x}U_xGe_2$ .

Os resultados de resistividade em baixas temperaturas mostram nas amostras com  $x \geq 0,6$  a dependência  $AT^2$ . Para as concentrações com  $x=0,4$  e  $0,5$  temos uma dependência tipo Kondo ( $-\ln T$ ) e, finalmente, os compostos com  $x=0,2$  e  $0,3$  apresentaram um comportamento linear ( $T < 10K$ ), apontando para um comportamento NLF na fronteira do ferromagnetismo (ou VS reentrante).

Os resultados de magnetização nesta série apresentam uma dependência  $M/H(T) \sim T^{-0,6}$  nas amostras com  $x=0,2$  e  $x=0,3$ , em acordo ao modelo de Castro Neto et.al [ref 15 capítulo I] com dependências para o calor específico e susceptibilidade magnética dados por:  $C/T \sim \chi(T) \sim T^{\lambda-1}$  ( $\lambda=0,4$  para os nossos dados), indicando um comportamento NLF e confirmando a hipótese formulada a partir do resultado da resistividade.

**Referências**

- 1- B.T.Matthias , E.Corenzwit and W.H.Zacahriassen, *Phys. Rev. B* 109, 604 (1958)
- 2-S.S.Saxena et al, *Nature*.406, 6796 (2000)
- 3-A.B.Shick and W.E.Pickett, *Phys. Rev. Lett.* 86, 300 (2001)
- 4- N.Tateiwa et al, *J. Phys. Condens. Matter* 13, L17-L23 (2001)
- 5-M.Pfleiderer et al, *Nature* 412, 58(2001)
- 6-A.Palenzona and P. Manfrinetti, *J. Alloys Compounds* 221, 157 (1995)
- 7- P.Boulet and H.Noel, *Solid State Commun.*107 (3), 135 (1998)
- 8-S.K.Dhar et al, *Physica B* 245, 210 (1998)
- 9-P.Boulet et al, *J. Alloys Compounds* 319, 47 (2001)
- 10-F.Canepa, P.Manfrinetti and A.Palenzona, *J. Alloys Compounds* 234, 225 (1996)
- 11-F.A.Schmidt, O D.Macmasters and A.N.Carlson, *J-Less Common Met.* 26, 53 (1972)
- 12- N.M.Belyavina,V.Ya.Markiv and M.V.Speka, *J. Alloys Compounds* 283, 162 (1999)
- 13- A.Kimura, D.X.Li and Y.Shiokawa, *Physica B* 281&282, 247 (2000)
- 14-D.X.Li et al, *Phys. Rev. B* 57, 7434 (1998)
- 15-S.Sulow et al, *Phys. Rev. Lett.* 78, 354 (1997)
- 16- V.H.Tran and R.Troc, *J. Magn. Magn. Mater.* 86, 231 (1990)
17. J.A.Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (Taylor and Francis, London, 1993)
- 18- B.Chevalier et al, *J. Alloys Compounds* 233, 150 (1996)
- 19- V.H.Tran et al, *Physica B* 205, 24-30 (1995)
- 20- P.Boulet et al , *J. Alloys Compounds* 247, 104 (1997)
- 21-H.Takahashi, N.Môri, Y.Unuki and S.W.Yun, *Physica B* 186-188, 772 (1993)
- 22-S.W.Yun et al, *Physica B* 186, 129 (1993)
- 23- M.Lenkewitz, S.Corsépius, G.F.Blanckenhagen and G.R. Stewart, *Phys. Rev. B* 55, 6409 (1997)
- 24- A.H Castro Neto, G .Castilla and B A Jones, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3531 (1998)

## V-Conclusões Gerais e Perspectivas

Os resultados de medidas de resistividade, calor específico e magnetização no estudo dos sistemas de Yb: YbCuAl, YbNiAl e YbInNi<sub>4</sub> e de U: UGe<sub>2</sub> mostraram que, com a substituição química, temos modificações no estado fundamental do sistema, devido fundamentalmente a mudanças no parâmetro de troca (J), sendo a substituição química uma ferramenta muito útil para mudar de forma controlada este parâmetro e causar mudanças nas propriedades físicas dos materiais.

Com a substituição do Y no sitio da terra rara (Yb), observamos uma expansão de volume nos sistemas YbCuAl e YbInNi<sub>4</sub>, o que permitiu estudar a influência deste efeito no comportamento da temperatura de Kondo, levando a concluir sobre possíveis diferenças entre sistemas magnéticos e não magnéticos. É necessário destacar que para uma conclusão definitiva sobre este assunto, outros sistemas de Yb, principalmente os magnéticos, devem ser estudados. Já a substituição do metal de transição nos compostos YbNiAl e YbInNi<sub>4</sub> mostrou efeitos de mudanças nas propriedades eletrônicas, além dos volumétricos. Outros estudos com medidas das propriedades termodinâmicas e de transporte na região próxima do composto YbCuAl na série YbNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al, para observar transição ao regime de SKC é interessante. O estudo do CC cristalino do composto YbInNi<sub>4</sub> também foi possível, observando que o esquema de níveis não é alterado com a diluição química. O uso de outras técnicas como a ESR forneceria informações sobre o comportamento do J (T<sub>K</sub>) neste sistema.

A substituição no sitio do Ge no composto UGe<sub>2</sub>, mostrou mudanças no estado fundamental do sistema de um composto FM para um comportamento de VS, quando diluímos com Ni, indicando influência da hibridização ou formação de fases intermediárias como as causas de mudança de comportamento. Porém, maiores detalhes sobre a característica destes estados serão obtidas com o uso de outras técnicas como susceptibilidade AC. Outros estudos devem ser feitos, substituindo o Ge por outros elementos, como Si, Al, Cu, etc...

Outros fenômenos interessantes como o comportamento NLF foi estudado com a diluição com Y no sitio do U, conseguindo levar o sistema de um estado magnético para o não magnético passando pela região do PCQ, onde o magnetismo desaparece, sendo observada comportamento interessantes nas propriedades magnéticas e de transporte do material considerado. Para conclusões definitivas sobre este comportamento, medidas de calor específico em baixas

temperaturas ( $T < 1,5K$ ) fazem-se necessárias. É interessante também, um estudo da série com medidas de resistividade, calor específico e magnetização nas vizinhanças da supercondutividade para as concentrações entre  $0 < x < 0,2$ , para se observar alguma diferença do estado NLF na proximidade do ferromagnetismo e a supercondutividade, se esta fase existir para estas concentrações, já que a supercondutividade poderia ser uma propriedade intrínseca só do composto  $YGe_2$  ( $x=0$ ).