

Luzeli Moreira da Silva

Estudo do Efeito da Substituição Química nas
Propriedades Térmicas, Magnéticas e de
Transporte do Composto UGa_2 .

Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin'
da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção
do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Flávio C. G. Gandra

Março de 2003

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Si38e Silva, Luzeli Moreira da
Estudo do efeito da substituição química nas propriedades térmicas, magnéticas e de transporte do composto UGa₂ / Luzeli Moreira da Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2003.

Orientador: Flávio César Guimarães Gandra.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Magnetização. 2. Calor específico. 3. Vidro de spin. I. Gandra, Flávio César Guimarães. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra (Orientador da Candidata) -
IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Guillermo Geraldo Cabrera Oyarzun - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr^a. Eliza Maria Baggio Saitovitch - CBPF/RJ

Ao Adenilson pelo apoio, amor e carinho que sempre tem demonstrado durante todos estes anos.

Aos meus pais, Jesuino e Edercilia, pelo amor, confiança e todo apoio dedicado até hoje.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Flávio Gandra pelo grande auxílio na minha formação, pelos incentivos, discussões de resultados e sugestões no decorrer deste trabalho e pela amizade durante este tempo.

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

Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso e Alfredo pela análise de difração de raios X das amostras e pelas valiosas discussões.

A Prof. Dr^a. Eliza M. Baggio Saitovitch e ao Prof. Dr. Guillermo G. Cabrera Oyarzun pela participação na banca examinadora deste trabalho.

Aos colegas e ex-colegas do Laboratório de Metais e Ligas, Marília, Alberto, Daniel, Toni e Edgar pela amizade, incentivo e colaboração neste trabalho.

Ao Carlos Moura, pela incansável e sempre constante ajuda.

Aos meus familiares que através do apoio e incentivo também ajudaram este sonho se tornar realidade.

Este trabalho foi desenvolvido com suporte financeiro do CNPq, FAPESP, CAPES e FAEP-UNICAMP, através de financiamento a projetos de pesquisa e concessão de bolsas.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos os resultados das medidas de magnetização, calor específico e resistividade elétrica nas séries de compostos $U(\text{Ga},\text{M})_2$ onde $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Ge}, \text{Ag}$ e Au , com concentrações variando entre $0 \leq x \leq 0,5$ e $(\text{U},\text{La})\text{Ga}_2$ com concentrações de La variando entre $0 \leq x \leq 1$.

Na série $U(\text{Ga},\text{M})_2$ observamos uma redução na temperatura de ordenamento magnético (T_c) com o aumento da concentração do substituinte. O valor de T_c varia com o elemento M . O momento efetivo diminui, possivelmente devido a uma maior hibridização $5f$ s,d decorrente da substituição do Ga por outro material. Para $\text{M}=\text{Cu}$ com $x=0,25$ há evidências da formação do estado Vidro de Spin (VS) e para $x \geq 0,35$ observa-se comportamento típico de ordenamento antiferromagnético. O comportamento VS ocorre possivelmente devido a frustração introduzida no sistema resultante de uma competição entre ordenamento ferromagnético-antiferromagnético. Com as medidas de calor específico observamos um aumento no coeficiente eletrônico (γ). De $\sim 8 \text{mJ/molK}^2$ para $x=0$, até $\sim 124 \text{mJ/molK}^2$ em $x=0,4$.

Quanto ao sistema com substituição de U por La , obtivemos um aumento linear no volume da célula unitária. A temperatura de ordenamento magnético é reduzida com o aumento da concentração x o ordenamento desaparece em aproximadamente 90% de La . A redução no momento efetivo indica uma delocalização dos momentos magnéticos. Com as medidas de calor específico observamos uma grande variação de γ o que mostra um aumento na densidade de estados com a substituição química.

ABSTRACT

In this work we present the results for magnetization, specific heat and electric resistivity measurements in the $U(\text{Ga},\text{M})_2$ series where $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Ge}, \text{Ag}$ and Au , with $0 \leq x \leq 0,5$ and $(\text{U},\text{La})\text{Ga}_2$ for La concentration between $0 \leq x \leq 1$.

The $U(\text{Ga},\text{M})_2$ series shows a decrease in the magnetic ordering temperature (T_c) with the increase of the substituent and T_c changes with the M element. The effective moment decreases, possibly due to a stronger hybridization 5f-s,d resulting from the substitution of Ga for other material. The $\text{M}=\text{Cu}$ with $x=0,25$ sample shows characteristics of a Spin Glass (SG) state and for $x \geq 0,35$ it behaves as an antiferromagnet. The SG behavior probably occurs because of the frustration introduced in the system as a result of the competition between FM-AF interactions. With the specific heat measurements it was observed an increase of the electronic coefficient (γ). For UGa_2 $\gamma \sim 8,3 \text{ mJ/molK}^2$ while in $U(\text{Ga}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})_2$ we obtained $\gamma \sim 79 \text{ mJ/molK}^2$ and it still remains in a higher level for $x \geq 0,35$ ($\gamma \sim 124,46$ in $x=0,4$).

Concerning the system with La substitutes for U, we found the unit cell volume to linearly increase. The temperature of the magnetic ordering is reduced when x increased and the ordering disappears at approximately 90% of La. The reduction of the effective moment indicates a delocalization of the U magnetic moments. With the specific heat measurements it was observed a significant increase of γ which reflect an increase on the density of states.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 – ASPECTOS TEÓRICOS	4
1.1 - CALOR ESPECÍFICO	4
1.1.1- <i>Contribuições de Elétrons e Fônons</i>	4
1.1.2- <i>Contribuições Magnéticas</i>	9
1.2 - RESISTIVIDADE ELÉTRICA.....	10
1.2.1 - <i>Contribuição de Elétrons e Fônons</i>	10
1.3 - MAGNETIZAÇÃO	11
1.3.1 - <i>Lei de Curie</i>	11
1.3.2 - <i>Aproximação de Campo Médio</i>	13
1.4 - O CAMPO CRISTALINO.....	15
1.4.1 – <i>Contribuição do C C nas Propriedades Macroscópicas</i>	16
1.5 - EFEITO KONDO	18
1.5.2 - <i>Contribuição do Efeito Kondo nas Propriedades Macroscópicas</i>	19
1.6 - COMPETIÇÃO ENTRE AS INTERAÇÕES RKKY E KONDO	22
CAPÍTULO 2 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	26
2.1 - MEDIDAS DE CALOR ESPECÍFICO.....	26
2.2 – MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA	28
2.3 – MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	30
2.2 - UGA ₂ - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DE TRANSPORTE.....	31
2.3 - PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS	33
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
3.1 – SISTEMA U(Ga _{1-x} M _x) ₂	34
3.1.1 - <i>Difração de Raios-X</i>	34
3.1.2 – <i>Medidas de Magnetização</i>	36
3.1.3 – <i>Medidas de Calorimetria</i>	43
3.1.4 – <i>Medidas de Resistividade Elétrica</i>	47
3.2 – SISTEMA (U _{1-x} La _x)Ga ₂	50
3.2.1 - <i>Difração de Raios-X</i>	50
3.2.1 – <i>Medidas de Magnetização</i>	51
3.2.3 – <i>Medidas de Calorimetria</i>	53
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	58
REFERÊNCIAS.....	61

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas compostos intermetálicos a base de metais terras-raras, como por exemplo U, Ce e Yb, tem sido amplamente estudados, tanto do ponto de vista teórico como experimental. O grande interesse nestes compostos se deve às suas propriedades físicas não usuais, que indicam uma variedade de fenômenos, tais como ordenamento magnético (ferromagnético e/ou antiferromagnético), comportamento tipo “heavy fermion”, efeito Kondo, valência intermediária^[1], etc.

Estudos já realizados nestes tipos de compostos, indicam que a forte hibridização entre os elétrons 5f (4f) e os elétrons da banda de condução tem grande importância nestas propriedades^[2], desempenhando um papel importante na competição entre a interação RKKY (inter-sítio) e o efeito Kondo (interação intra-sítio), conseqüentemente determinando o estado fundamental do sistema. Na interação RKKY os momentos magnéticos acoplam-se via interação com os elétrons de condução, formando um ordenamento magnético de longo alcance, enquanto que na interação Kondo os elétrons de condução acoplam-se antiferromagneticamente com a impureza magnética, provocando um efeito de blindagem que tende a diminuir o momento magnético efetivo, conseqüentemente reduzindo o ordenamento magnético.

Considerando que tanto a interação RKKY como o efeito Kondo dependem fortemente do produto $n(\epsilon_F)\mathbf{j}$, onde \mathbf{j} é a constante de acoplamento entre os elétrons de condução e a impureza magnética e $n(\epsilon_F)$ é a densidade de estados ($T_{\text{RKKY}} \propto n(\epsilon_F)\mathbf{j}^2$ e $T_{\text{K}} \propto \exp(-1/n(\epsilon_F)\mathbf{j})$). Portanto, se conseguirmos promover mudanças no produto $n(\epsilon_F)\mathbf{j}$, poderemos alterar o peso destas interações mudando assim o estado fundamental do sistema.

Lavagna et. al.^[3], mostraram que $n(\epsilon_F)\mathbf{j}$ apresenta uma forte dependência com o volume da célula unitária. Desta forma, poderíamos promover mudanças na hibridização do sistema utilizando a substituição química como forma alternativa à aplicação de pressão externa, que exige equipamentos sofisticados para a aplicação de pressão e realização das diversas medidas.

A substituição química pode ser realizada tanto pela substituição do metal não magnético, como pela substituição da terra-rara por íons não magnéticos, como o La ou Y. Assim poderemos provocar variações no volume da célula unitária de forma controlada.

UGa₂ é um composto especialmente interessante devido à sua alta temperatura de ordenamento magnético ($T_c \sim 125\text{K}$), se comparado a outros compostos de U e ainda, considerando-se que o espaçamento U-U é relativamente grande ($d_{U-U} = 401\text{pm}$)^[4]. Além disso, estudos já realizados neste composto mostraram um momento magnético efetivo consideravelmente grande^[5], próximo ao valor do íon livre, o que indica um alto grau de localização dos estados 5f. Desta forma acreditamos que, a substituição química pode promover mudanças no estado fundamental do sistema, modificando as interações f - $s(p)$ com a correspondente alteração das propriedades físicas deste material.

A substituição química já foi utilizada para estudar as propriedades magnéticas de UGa₂. V. Sechovsky, et. al.^[6], realizaram a diluição de U por Y e Gd (sistemas (U,(Y/Gd))Ga₂), verificando uma redução de T_c em ambos os casos. Na diluição com Y observou-se que a magnetização desaparece em aproximadamente 50% de Y. Já diluindo com Gd ocorre o comportamento tipo vidro de spin em altas concentrações de gadolínio ($x < 0,7$). P. E. Markin, et. al.^[7], realizaram a diluição química de U por Er (sistema Er_{1-x}U_xGa₂), observando uma redução da temperatura de ordenamento com o aumento da concentração de Er ao longo da direção [100]. Já ao longo do eixo [001], os autores observam um sistema ordenado antiferromagneticamente, para $x \leq 0,6$. Eles interpretam seus dados como sendo o resultado da competição de ordenamento ferromagnético e antiferromagnético em dois subsistemas, UGa₂ e ErGa₂.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da substituição química nas propriedades térmicas, magnéticas e de transporte do composto UGa₂. Para isto estudamos duas séries de composto: U(Ga,M)₂ com M=Cu, Ni, Al, Ge, Ag e Au, com concentrações variando entre $0 \leq x \leq 0,5$ e (U,La)Ga₂ com concentrações de La variando entre $0 \leq x \leq 1$.

Para atingir estes objetivos, realizamos medidas de magnetização, calorimetria e resistividade. Das medidas de magnetização obtivemos informações sobre: tipo e temperatura de ordenamento magnético; momento de saturação; momento efetivo e temperatura paramagnética de Curie. Com as medidas de calorimetria podemos estimar o coeficiente eletrônico (γ) e a temperatura de Debye (Θ_D), o comportamento da resistividade elétrica pode nos fornecer dados sobre a interação Kondo e outras informações.

No capítulo 1 abordaremos alguns aspectos teóricos necessários para a interpretação física dos resultados, como formas de interação s - $f(d)$, principais contribuições ao calor

específico e resistividade e a Lei de Curie da magnetização. No capítulo 2 descreveremos as técnicas experimentais, equipamentos utilizados na realização das medidas e forma de preparação das amostras. Nos capítulos subsequentes (3,4 e 5) apresentaremos os resultados experimentais, análise dos dados, conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1 – ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo realizaremos uma breve discussão sobre os aspectos teóricos importantes para a compreensão e análise dos resultados. Iniciaremos o capítulo mostrando as características macroscópicas de compostos metálicos comuns, a seguir abordaremos algumas propriedades observadas em sistemas que apresentam momentos magnéticos localizados, como os compostos intermetálicos de U, Yb e Ce.

1.1 - Calor Específico

Quando se adiciona uma certa quantidade de calor (dQ) a um sistema, de maneira suficientemente lenta para que o processo seja considerado quase estático, observamos um aumento dT na temperatura do sistema. Desta forma a capacidade térmica de um sistema pode ser definida por:

$$C_y = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (1.1)$$

onde y são parâmetros externos constantes, tais como, pressão, volume, campo magnético, etc. Os parâmetros externos mais comuns são a pressão ($y=P$) e o volume ($y=V$).

A capacidade térmica é proporcional à quantidade de material do sistema e a grandeza que depende somente da natureza do material analisado é o calor específico. Este pode ser obtido dividindo-se a capacidade térmica por uma grandeza que expresse a quantidade de material contida no sistema, como por exemplo massa, número de moles, etc.

A origem do calor específico, a nível microscópico, está associada com a existência de níveis de energia. Estudaremos a seguir algumas contribuições para a capacidade térmica em um sólido cristalino, devido às diferentes interações às quais este sistema está sujeito.

1.1.1- Contribuições de Elétrons e Fônons

Os elétrons de condução em um metal obedecem à estatística de Fermi-Dirac. Em uma primeira aproximação pode-se desprezar a interação elétron-elétron e tratá-los como se fossem um gás ideal, ou seja um “*gás de elétrons*”.

A mecânica clássica atribui a cada elétron livre uma energia cinética média de $3/2kT$. Logo, em um metal contendo N elétrons livres, a contribuição destes para o calor específico seria de $3/2Nk$. Entretanto, resultados experimentais em temperatura ambiente mostram que o calor específico associado com o “gás de elétrons” é muito pequeno, da ordem de 1% do valor esperado. Por outro lado a abordagem quântica é mais consistente com resultados experimentais, pois considera que um elétron confinado em um metal pode ter apenas certos valores de energia bem definidos e para cada valor possível de energia temos vários estados.

Na temperatura zero absoluto, todos os estados com energia menor que ϵ_0 estarão ocupados. Então, quando aumentamos a temperatura do espécime, apenas os elétrons que tem energia próxima a ϵ_0 serão capazes de ir para níveis de energia mais alta. Porém a maior parte dos elétrons necessitariam de uma energia de ativação bem maior que kT e assim, eles permanecem em seus estados originais.

A Figura 1.1^[8] mostra o comportamento da densidade de estados em função da energia. A curva tracejada representa a densidade dos estados que podem ser ocupados até uma dada temperatura finita. Em $T=0$ todos os estados com $E < \epsilon_0$ estão preenchidos (curva cheia). Quando a temperatura aumenta até T , os elétrons que estão na região 1 podem ser excitados termicamente e, conseqüentemente, vão para a região 2. Portanto, apenas uma pequena fração dos elétrons podem ser excitados termicamente e apenas estes contribuem para o calor específico.

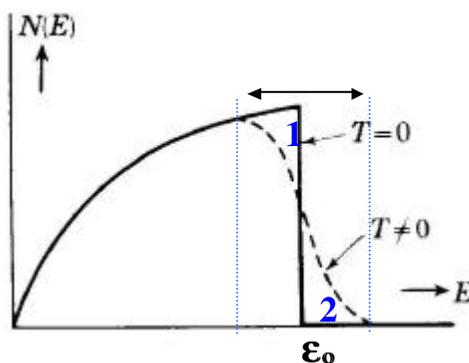


Figura 1.1- Comportamento da densidade de estados em função da energia.

A energia média de um “gás de elétrons” é dada por^[9]:

$$\langle E \rangle = \sum_r \frac{\epsilon_r}{\exp \beta (\epsilon_r - \epsilon_F) + 1} \quad (1.2)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ ($k_B = 1,380662 \times 10^{-23}$ J/K é a constante de Boltzmann) e ϵ_F é chamada de “energia de Fermi” do sistema, também conhecida como potencial químico (μ).

Como os níveis de energia, em um sólido, encontram-se muito próximos uns dos outros, a somatória da equação (1.2) acima pode ser aproximada por uma integral. Então reescrevemos a energia média na forma:

$$\langle E \rangle = 2 \int_0^{\infty} \frac{\epsilon}{\exp \beta (\epsilon - \epsilon_F) + 1} n(\epsilon) d\epsilon \quad (1.3)$$

onde $n(\epsilon)d\epsilon$ é o número de estados no intervalo de energia entre ϵ e $\epsilon+d\epsilon$. O fator 2 é devido aos dois estados possíveis do spin para cada estado de energia. Integrando por partes a equação (1.3) e usando expansão em série de potências, considerando termos da ordem de $(k_B T)^2$, obtemos a energia média dos elétrons de condução na forma:

$$\langle E \rangle = \langle E_0 \rangle + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 n(\epsilon_{0F}) \quad (1.4)$$

onde o primeiro termo é a energia média e ϵ_{0F} a energia de Fermi em $T=0$.

Tomando a derivada da energia média em relação à temperatura, obtemos a capacidade térmica, a volume constante, devido a contribuição eletrônica na forma:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 n(\epsilon_{0F}) T \quad (1.5)$$

Definimos o coeficiente eletrônico ou coeficiente de Sommerfeld, $\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 n(\epsilon_{0F})$.

Então escrevemos a contribuição ao calor específico devido aos elétrons de condução na seguinte forma:

$$C_{el} = \gamma T \quad (1.6)$$

Os átomos em um sólido estão geralmente presos nos sítios de suas redes e podem vibrar em torno de suas posições de equilíbrio. Estes modos de vibrações da rede são chamadas de “*fônons*” e também contribuem para a capacidade térmica do material. No caso da contribuição de fônons à capacidade calorífica, consideremos que a energia média associada as vibrações de um conjunto de N osciladores em equilíbrio térmico é dada por:

$$\langle E \rangle = -N\eta + \int_0^{\infty} \sigma(\omega) n(\omega, T) \hbar \omega d\omega \quad (1.7)$$

com

$$n(\omega, T) = \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \quad (1.8)$$

onde $N\eta$ é a uma constante relacionada com a energia a que o sólido está sujeito, em zero absoluto, $n(\omega, T)$ é o numero de ocupação do modo de um fônon a uma temperatura T e $\sigma(\omega)$ é o número de modos por intervalo unitário de frequência. Assim, a capacidade térmica a volume constante, associada à rede, pode ser expressa na forma:

$$C_V^R = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = k \int_0^{\infty} \frac{\exp(\beta \hbar \omega)}{(\exp(\beta \hbar \omega) - 1)^2} (\beta \hbar \omega)^2 \sigma(\omega) d\omega \quad (1.9)$$

O cálculo desta função $\sigma(\omega)$ para modos normais de frequência é bastante complicado, de modo que para estruturas mais complexas faz-se necessário o uso de métodos aproximados. Assim utilizamos a aproximação de Debye onde o sólido é considerado como se fosse um meio contínuo elástico ao invés de ser tratado como um sistema formado por átomos discretos.

Num sólido real, para frequências ω maiores que uma certa frequência $\omega_{máx}$, $\sigma(\omega) = 0$. A aproximação de Debye ($\sigma_D(\omega)$) consiste em aproximar $\sigma(\omega)$ de um sólido real por $\sigma_c(\omega)$ para os $3N$ modos de baixa frequência do meio contínuo de acordo com:

$$\sigma_D = \begin{cases} \sigma_c(\omega) & \text{para } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{para } \omega > \omega_D \end{cases} \quad (1.10)$$

onde ω_D é a frequência de Debye, e pode ser determinada pela condição:

$$\int_0^{\infty} \sigma_D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \sigma_c(\omega) d\omega = 3N \quad (1.11)$$

Considerando que o número possível de modos de vibração por unidade de frequência de uma onda sonora, com vetor de onda \mathbf{k} e velocidade c_s , atravessando um meio contínuo é dada por:

$$\sigma_c(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 c_s^3} \quad (1.12)$$

onde o fator 3 é adicionado, levando-se em conta as três polarizações possíveis de \mathbf{u} (deslocamento de um ponto no meio contínuo), obtém-se a frequência de Debye na forma:

$$\omega_D = c_s \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (1.13)$$

Assim obtemos a capacidade térmica dada pela equação (1.9) na aproximação de Debye:

$$C_V^R = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.14)$$

onde $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ e θ_D é a temperatura de Debye, $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$. Em baixas temperaturas, no limite de $T \ll \theta_D$, podemos integrar facilmente a equação (1.14) obtendo:

$$C_{jo} = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (1.15)$$

A contribuição da rede na aproximação de Debye é boa porque, neste range de temperaturas, só modos de comprimento de onda muito longos são excitados. A energia dos modos com comprimento de onda mais curtos é muito alta para ser populada a baixas temperaturas.

Desta forma a capacidade calorífica devido a contribuição eletrônica e de fônons, é dada por:

$$C_{el+fo} = \gamma T + \beta T^3 \quad (1.16)$$

1.1.2- Contribuições Magnéticas

Quando a amostra é um material ferromagnético, caracterizado por um ordenamento magnético com alinhamento paralelo dos spins adjacentes, a energia interna do sistema é dada pela expressão^[10]:

$$E_{fm} = 4\pi V (2\alpha_f J s a^2) \left(\frac{k_B T}{2\alpha_f J s a^2} \right)^{5/2} \int_0^x \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1} \quad (1.17)$$

onde $x = \frac{\hbar w}{k_B T}$, α_f é uma constante que depende da estrutura cristalina, a é o parâmetro de rede, J é uma constante de troca, s é a magnitude do vetor de Spin e V é o volume do material. Em baixas temperaturas ($T \rightarrow 0$) o limite superior de integração pode ser aproximado para infinito ($x \rightarrow \infty$). Resolvendo a integral obtemos a capacidade calorífica, em baixas temperaturas, na forma:

$$C_v^{fm} = \frac{\partial E_{fm}}{\partial T} = C_f N_A k_B \left(\frac{k_B T}{2J s} \right)^{3/2} \quad (1.18)$$

onde C_f é uma constante que depende da estrutura cristalina e N_A é o numero de Avogadro.

Quando a amostra é um antiferromagnético a energia interna E_{afm} é dada por^[10]:

$$E_{afm} = 4\pi V (2\alpha_a J' s a^2) \left(\frac{k_B T}{2\alpha_a J' s a^2} \right)^4 \int_0^x \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (1.19)$$

Para baixas temperaturas o limite superior de integração pode novamente ser aproximado para infinito. Assim, a contribuição na capacidade térmica devido a materiais antiferromagnéticos em baixas temperaturas é dada por.

$$C_v^{afm} = \frac{\partial E_{afm}}{\partial T} = D_a N_A k_B \left(\frac{k_B T}{2J'S} \right)^3 \quad (1.20)$$

onde D_a é uma constante que depende dos parâmetros de rede e J' é o parâmetro de troca para antiferromagnetos.

Portanto, a contribuição ao calor específico de materiais antiferromagnéticos é proporcional a T^3 em baixas temperaturas e, possui o mesmo tipo de dependência da contribuição de fônons. Isto torna a separação entre as duas contribuições, numa medida, bastante difícil. Ainda assim, nem sempre as transições magnéticas seguem as dependências obtidas e sempre é difícil separar as diferentes contribuições.

1.2 - Resistividade Elétrica

1.2.1 - Contribuição de Elétrons e Fônons

As propriedades de transporte em um metal podem ser afetadas por fatores tais como: campos externos, gradientes de temperaturas, podem também sofrer espalhamentos de impurezas, ondas da rede, etc.^[11]. Num metal puro a contribuição mais importante para a resistividade é o espalhamento dos elétrons pelas vibrações da rede. O modelo de Bloch-Gruneisen^[12] considera que a contribuição do espalhamento de elétrons pelas vibrações da rede é baseada na interação entre o elétron e o sistema de fônons. Este modelo mostra que o comportamento da resistividade em altas temperaturas varia linearmente com a temperatura:

$$\rho(T) \sim T \quad \text{para} \quad T \gg \theta_D \quad (1.21)$$

e em baixas temperaturas, a resistividade elétrica varia aproximadamente de acordo com:

$$\rho(T) \sim T^5 \quad \text{para} \quad T \ll \theta_D \quad (1.22)$$

Outras contribuições devido a impurezas e imperfeições da rede, apresentam uma contribuição na resistividade independente de T. Em temperaturas suficientemente baixas (quando o espalhamento de fônons é desprezível), observa-se também uma resistividade chamada de “*resistividade residual*”.

1.3 - Magnetização

O momento magnético de um átomo livre pode ser devido ao spin do elétron, momento angular orbital em torno do núcleo ou a variação no momento orbital induzida pela aplicação de um campo magnético. Este é dado por:

$$\hat{\mathbf{i}} = -g\mu_B \mathbf{J} \quad (1.23)$$

onde a quantidade g é denominada de “fator g ” ou “fator de desdobramento espectroscópico” ($g=2,0023$ para o spin do elétron), μ_B é o magnéton de Bohr ($\mu_B=e\hbar/2mc$) que é aproximadamente igual ao momento magnético de spin de um elétron livre e \mathbf{J} é o momento angular total.

A magnetização M é definida como sendo o momento magnético por unidade de volume. A razão entre a magnetização e o campo aplicado é definida como sendo a suscetibilidade magnética:

$$\chi = \frac{M}{B} \quad (1.24)$$

Um material paramagnético é considerado como sendo um material que possui uma concentração de íons com spin S orientados aleatoriamente. Quando o sistema sofre uma interação interna que tenta alinhar os momentos magnéticos paralelamente uns aos outros, o material é considerado como um material ferromagnético. Este efeito orientador é denominado de “campo de troca”, que pode se enfraquecer devido à agitação térmica de tal forma que, em temperaturas relativamente altas, a ordem dos spins é totalmente destruída e, a partir daí, o sistema apresenta um comportamento paramagnético.

1.3.1 - Lei de Curie

Os níveis de energia do sistema num campo magnético são:

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = m_j g \mu_B B \quad (1.25)$$

onde m_j é o número quântico azimutal ($-J \leq m_j \leq J$). Por exemplo, para um spin $S=1/2$ e momento orbital $L=0$, $J=1/2$ ($m_j=1/2$ e $g=2$), $U=\pm\mu_B B$, ou seja, a ação do campo magnético B leva a um desdobramento do respectivo nível de energia devido ao efeito Zeeman.

Num sistema de N partículas com dois níveis de energia, na posição de equilíbrio, a distribuição das populações é dada por:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(\mu\tau B)}{\exp(\mu\tau B) + \exp(-\mu\tau B)} \quad (1.26)$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\exp(-\mu\tau B)}{\exp(\mu\tau B) + \exp(-\mu\tau B)} \quad (1.27)$$

onde $\tau=1/k_B T$, N_1 e N_2 são as populações do níveis de mais baixa energia e mais alta energia, respectivamente. A magnetização resultante, para N átomos com $J=1/2$, por unidade de volume é:

$$M = (N_1 - N_2)\mu = N\mu \operatorname{tgh}(\tau\mu B) \quad (1.28)$$

No limite de $\tau\mu B \ll 1$, $\operatorname{tgh}(\tau\mu B) \cong \tau\mu B$, e podemos escrever a magnetização como uma aproximação na forma:

$$M \cong \mu N \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \quad (1.29)$$

Um átomo com número quântico de momento angular total J possui $2J+1$ níveis de energia. Quando este é submetido a um campo magnético B , observa-se uma densidade de momento magnético é dada por^[13] :

$$M = NgJ \hat{1}_B B_J(x) \quad (1.30)$$

onde $x \cong gJ\mu_B B/k_B T$ e B_J é a função de Brillouin, definida por^[13]:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cotgh} \left(\frac{(2J+1)x}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cotgh} \left(\frac{x}{2J} \right) \quad (1.31)$$

Para $x \ll 1$, podemos expandir B_J em série de Taylor, e de forma aproximada (desprezando termos maiores ou da ordem de x^3) obtemos a susceptibilidade paramagnética como mostra a expressão a baixo:

$$\chi_p \cong \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{Np^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.32)$$

onde p é o número efetivo de magnetons de Bohr ($p=g[J(J+1)]^{1/2}$) e C é a constante de Curie. Esta expressão é conhecida como “*Lei de Curie*”.

1.3.2 - Aproximação de Campo Médio

Na aproximação de campo médio, consideramos o campo de troca (criado devido a interações de troca entre spins de átomos vizinhos) de um material ferromagnético como sendo equivalente a um campo magnético B_E (chamado de “*campo molecular*” ou “*campo interno*”), proporcional à magnetização na forma:

$$B_E = \lambda M \quad (1.33)$$

consideramos ainda que na região paramagnética, um campo aplicado (B_a) produzirá uma magnetização finita que, por sua vez, produzirá um campo de troca B_E . Então a suscetibilidade da região paramagnética será dada por:

$$M = \chi_p (B_a + B_E) \quad (1.34)$$

Substituindo a equação (1.33) em (1.34) e χ_p dado pela equação (1.32) obtemos:

$$\chi_f = \frac{M}{B_a} = \frac{C}{T - C\lambda} \quad (1.35)$$

Como podemos observar na expressão (1.35), a susceptibilidade para ferromagnéticos possui uma singularidade em $T=C\lambda$. Esta temperatura é denominada como sendo a “*temperatura de Curie-Weiss*” (θ_p), que é definida como sendo a temperatura acima da qual a

magnetização desaparece, e o material torna-se paramagnético. A equação (1.35) é conhecida como “Lei de Curie-Weiss”, usualmente expressa na forma:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (1.36)$$

Em um material antiferromagnético, os spins se ordenam num arranjo antiparalelo, na temperatura de ordenamento chamada de “Temperatura de Néel”(T_N). Acima da transição antiferromagnética a susceptibilidade é dada por (1.36) com $\theta_p < 0$.

A Figura 1.2 mostra a dependência da susceptibilidade magnética em função da temperatura para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

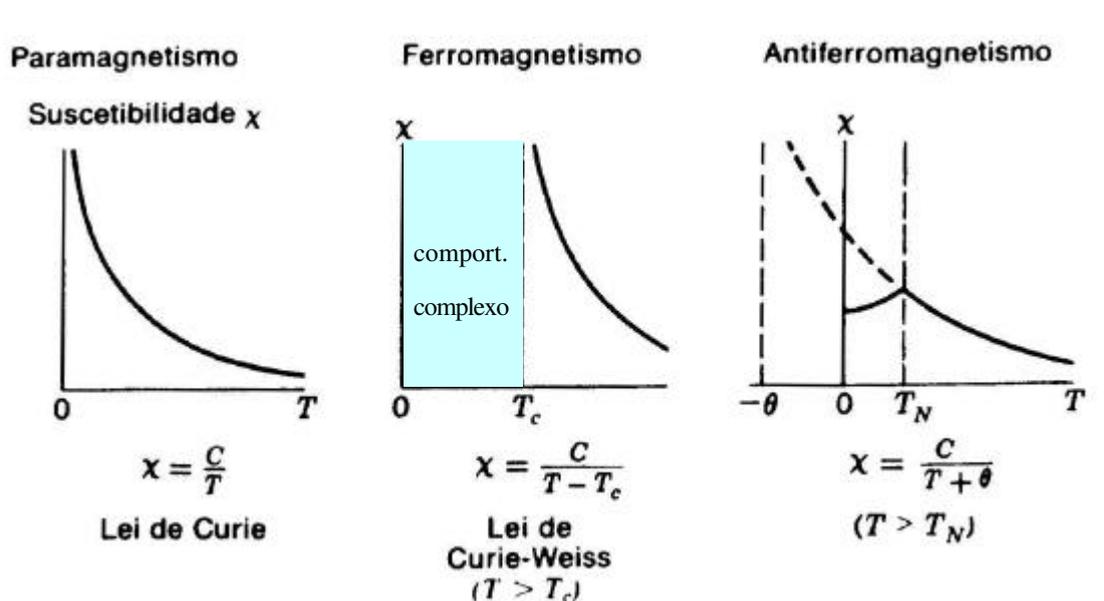


Figura 1.2- Dependência da susceptibilidade em função da temperatura para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

Fazendo um gráfico de χ vrs T, em temperaturas maiores que a de transição, é possível fazer um ajuste usando a Lei de Curie-Weiss. Com estes ajustes podemos obter parâmetros como, por exemplo, a constante de Curie (proporcional ao momento efetivo), temperatura de Curie, etc. Em alguns casos a lei de Curie-Weiss não se ajusta bem os dados experimentais, de tal forma que é necessário a utilização de uma expressão conhecida como “Lei de Curie-Weiss modificada” usualmente expressa por:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} + \chi_0 \quad (1.37)$$

onde é adicionado o termo χ_0 , relacionado com outras contribuições na susceptibilidade tais como, impurezas na amostra, Paramagnetismo de Pauli, contribuições de Campo Cristalino, correções devido a aproximação de campo médio (utilizada na Lei de Curie), etc.

M. B. Brodsky^[14] afirma que é esperado um valor de χ_0 da ordem de 10^{-3} - 10^{-4} para elementos pertencentes a família dos actínídeos (como é o caso do U), e seu significado não é bem definido.

1.4 - O Campo Cristalino

Em geral, quando se insere um íon metálico em uma rede cristalina, este sofre a ação de um potencial eletrostático gerado pelos íons que estão em sua vizinhança. Este potencial é denominado de Campo Cristalino (CC).

A teoria do Campo Cristalino é baseada em duas hipóteses fundamentais: considera-se que os elétrons do íon magnético estão bem localizados na banda de valência, o que permite tratar o potencial de campo cristalino como uma perturbação na configuração eletrônica do íon livre; o efeito é puramente eletrostático, de tal forma que, a ação do campo cristalino pode ser encontrada calculando-se apenas o potencial eletrostático gerado pelos íons vizinhos. Assim, podemos usar o modelo de carga puntual para descrever o potencial de interação entre o íon magnético e seus primeiros vizinhos:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \quad (1.38)$$

Expressando $V(r, \theta, \varphi)$ em termos dos harmônicos tesserais $(Z(\theta, \varphi))^{[15]}$ e usando o teorema de Wigner Eckart, pode-se escrever a hamiltoniana de campo cristalino de forma mais compacta, usando os operadores de Stevens na forma da equação (1.39).

$$\mathcal{H}_{cc} = -|e| \sum_i V(r_i, \theta_i, \varphi_i) = \sum_{n=2}^{2n_i} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m \quad (1.39)$$

onde B_n^m são os parâmetros de campo cristalino e O_n^m são os operadores de Stevens^[16,17], que são expressos através dos operadores do momento angular \mathbf{J} do íon magnético (por exemplo $O_2^0 = 3J_z^2 - \mathbf{J}(\mathbf{J}+1)$).

Para os íons 3d, o efeito de campo cristalino é maior que o acoplamento spin-órbita então o campo cristalino abre a degenerescência dos estados especificados por L e S ($|LSL_zS_z\rangle$). Já nos íons terra-rara, que possuem elétrons 4f (ou 5f como é o caso do U), a ação do campo cristalino é atenuada devido a uma blindagem das camadas 5s e 5p, mais externas. Desta forma, os elétrons 4f sofrem inicialmente a ação do acoplamento spin-órbita ($\mathcal{H}_{s-o} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$) que resulta em um sistema descrito por seu momento angular total, $|\mathbf{J}| = |\mathbf{L} \pm \mathbf{S}|$. Agora, o efeito de campo cristalino é o de abrir degenerescência ($2\mathbf{J}+1$) no multiplete fundamental.

Para resolver o CC, é necessário conhecer a simetria da rede. Considerando os terras-raras, o caso mais simples é para sistemas cúbicos, cujos cálculos foram realizados por K. R. Lea, et. al.^[18]. Em sistemas com geometria hexagonal, E. Segal e E. Wallace^[19] resolveram a hamiltoniana na forma:

$$\mathcal{H}_{cc}^{hex} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (1.40)$$

A solução desta hamiltoniana para cada terra-rara apresenta resultados que não podem ser interpretados de maneira simples. Por isso, é necessário resolver cada caso. De qualquer modo, a abertura dos níveis de energia devido ao efeito de Campo Cristalino pode influenciar as propriedades térmicas, de transporte e magnéticas do sistema.

1.4.1 – Contribuição do C C nas propriedades macroscópicas

A mudança de população dos vários níveis de energia de Campo Cristalino com a variação de temperatura afeta as propriedades macroscópicas do sistema. No caso do calor específico, a energia média associada a este efeito é dada por:

$$\bar{E}_{cc} = \frac{N_A \sum_{i=0}^m E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right)}{\sum_{i=0}^m g_i \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right)} \quad (1.41)$$

onde E_i são as energias associadas aos diferentes níveis de campo cristalino e g_i são as degenerescências dos respectivos níveis.

Tomando-se a derivada de (1.41) em relação a temperatura, obtemos o calor específico devido ao do efeito de campo cristalino ($C_{cc} = d\bar{E}_{cc}/dT$). Para um caso simples de dois níveis de energia observa-se um pico tipo Schottky, na forma:

$$C_{sch} = R \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 \frac{g_1}{g_2} \frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right)}{\left(1 + \frac{g_1}{g_2} \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right)\right)^2} \quad (1.42)$$

onde $\Delta = (E_2 - E_1)/K_B$ e $R = N_A K_B = 8,3144 \text{ J/molK}$.

A Figura 1.3 mostra o comportamento típico de C_{sch} em função dos valores de g_1/g_2 , para o caso de dois níveis de energia.

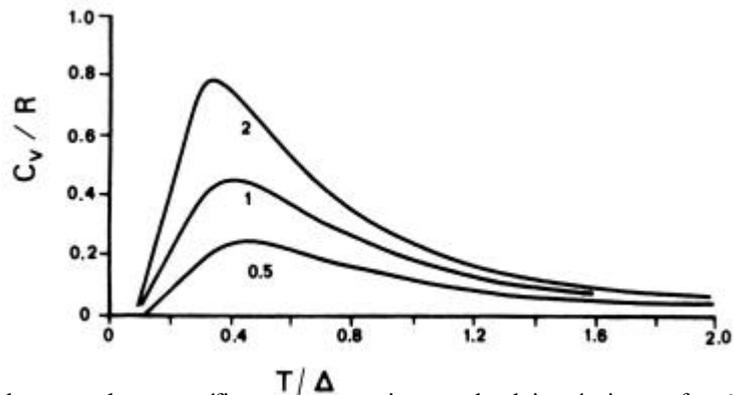


Figura 1.3- Pico tipo Schottky no calor específico, para um sistema de dois níveis em função de T/Δ para diferentes valores de g_1/g_2 .

Para estimar a contribuição de campo cristalino nas medidas de magnetização, consideremos a densidade de magnetização, em equilíbrio térmico a uma dada temperatura T , como sendo uma média estatística desta em cada estado de energia excitado E_n . Assim, podemos expressar $M(H,T)$ na forma:

$$M(H, T) = \frac{\sum_n M_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}} \quad (1.43)$$

onde $M_n = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n}{\partial H}$. As energias E_n podem ser obtidas considerando-se a interação Zeeman como sendo uma perturbação nos esquemas de níveis de energia do campo cristalino. Desta forma, conhecendo-se E_n é possível estimar a contribuição de campo cristalino para a magnetização. Os termos de primeira e segunda ordem podem ser obtidos por^[20]:

$$E_n^1 = E_n^0 + \langle Jm | \mathcal{H}_{Zeem} | Jm \rangle \quad (1.44)$$

$$E_n^2 = \sum_m \frac{|\langle Jm | \mathcal{H}_{Zeem} | Jm \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

onde \mathcal{H}_{Zeem} é a hamiltoniana para o efeito Zeeman. Para um campo aplicado na direção paralela ao eixo z, $\mathcal{H}_{Zeem}^{\parallel} = -\mu_B g H J_z$ e para H perpendicular a z $\mathcal{H}_{Zeem}^{\perp} = -\mu_B g H (J_+ + J_-)$.

Como vimos anteriormente para se obter uma estimativa desta contribuição nas propriedades físicas do sistema, é necessário conhecer os níveis de energia do campo cristalino. No caso do U os níveis de energia não estão bem definidos (a valência do urânio em compostos intermetálicos varia entre as configurações: tetravalente $5f^2$ (U^{4+})^[21] e trivalente $5f^3$ (U^{3+})^[22]) o que dificulta a estimativa da contribuição de Campo Cristalino em compostos de U.

1.5 - Efeito Kondo

Experimentalmente observava-se que em um grande numero de ligas metálicas, tais como ligas de Cu, Ag, Au, Mg e Zn diluídas com Cr, Mn, Fe, Mo e Re, a curva de resistividade apresentava um mínimo bastante pronunciado em baixas temperaturas (da ordem de 10K). Era observado também que isto ocorria em ligas que apresentavam momento magnético localizado (ou seja, uma forte dependência da susceptibilidade com a temperatura). Buscando explicar tais resultados, J. Kondo (1964)^[23], tratou o problema como um espalhamento dos elétrons de

condução pela impureza magnética. Considerando a hamiltoniana de interação elétron-impureza como um potencial de perturbação, na qual a interação entre o momento magnético localizado e elétron de condução pode ser paralela ($j > 0$, onde j é a constante de acoplamento elétron-impureza) ou antiparalela ($j < 0$). No caso de interação antiparalela ocorre um feito característico denominado de “*Efeito Kondo*”.

A dependência logarítmica da resistividade em função da temperatura, também é observada em vários compostos intermetálicos de metais terras-raras. Estes são tratados aproximadamente como sendo um conjunto de impurezas magnéticas, independentes, diluídas em uma matriz metálica. Compostos que apresentam estas características são chamados de sistemas Kondo concentrado.

O efeito Kondo pode influenciar nas propriedades macroscópicas do sistema, além da resistividade ele pode também contribuir para calor específico e a susceptibilidade magnética.

1.5.1 - Contribuição do Efeito Kondo nas propriedades macroscópicas

O Efeito Kondo pode contribuir para a resistividade elétrica, principalmente em baixas temperaturas onde a contribuição das vibrações da rede é pequena. J. Kondo^[23] mostrou que em baixas temperaturas a contribuição à resistividade, devido ao espalhamento dos elétrons de condução pela impureza magnética, pode variar logaritmicamente com a temperatura, na forma da expressão a seguir:

$$R(T) = cR_m \left[1 + 4jn(\epsilon_F) \ln \left(\frac{k_B T}{D} \right) \right] \quad (1.45)$$

com $R_m = \frac{2\pi mn(\epsilon_F)}{Nze^2\hbar} j^2 S(S+1)$, onde c é a concentração da impureza, D é a largura da banda de condução, m é a massa do elétron, z é o número de elétrons de condução por átomos, N é o número total de átomos no cristal e $n(\epsilon_F)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi.

A equação (1.45) é consistente com o aumento logarítmico da resistividade em função do decréscimo da temperatura, porém observa-se uma divergência no limite de T tendendo a

zero. Para estudar esta divergência, em 1969, Kondo^[24], usando um método de soma infinita, mostrou que a resistividade em sistemas diluídos pode ser reescrita na forma:

$$R(T) = \frac{cR_m}{\left[1 - 2jn(\epsilon_F) \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right)\right]^2} \quad (1.46)$$

Nesta expressão observa-se que para $j > 0$ a resistividade decresce, indo a zero em $T \rightarrow 0$. Para $j < 0$ ela diverge em $T \rightarrow 0$ e em T igual a:

$$T_K = \frac{D}{K_B} \exp\left(\frac{-1}{2n(\epsilon_F)|j|}\right) \quad (1.47)$$

que é a temperatura característica de Kondo. Esta divergência mostra que o modelo proposto por Kondo explica razoavelmente bem o comportamento da resistividade para $T > T_K$.

Alguns trabalhos foram realizados visando generalizar o modelo de Kondo para sistemas concentrados. O modelo de Coqblin-Schrieffer^[25] descreve a impureza magnética, com momento total \mathbf{J} , difundida no metal como no modelo de elétrons livre. Este modelo descreve bem as propriedades de impurezas metálicas como Ce ($\mathbf{J}=5/2$) e Yb ($\mathbf{J}=7/2$) em um metal.

Cornut e Coqblin^[26] considerando a interação Kondo e o Campo Cristalino, mostraram que para compostos de Ce a contribuição magnética para a resistividade pode ser expressa por:

$$R_{mag} = Aj^2 \frac{(\lambda_n^2 - 1)}{\lambda_n(2J+1)} + 2Aj^3 n(\epsilon_F) \frac{(\lambda_n^2 - 1)}{(2J+1)} \ln\left(\frac{K_B T}{D}\right) \quad (1.48)$$

onde j é o parâmetro de troca s-f e λ_n é a degenerescência efetiva ao nível 4f ocupado, devido ao potencial de Campo Cristalino. Esta expressão mostra que a resistividade para sistemas concentrados, também apresenta uma dependência com $-\ln(T)$.

A Figura 1.4 mostra curvas da resistividade magnética em função da temperatura para amostras da série $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$ ^[1]. Nesta figura observamos duas regiões com dependência logarítmica. O efeito Kondo é responsável pelo comportamento $-\ln T$. A partir de 20K a curva apresenta um desvio e ao redor de 90K, volta a variar com $-\ln T$. Usualmente, a razão entre os dois coeficientes angulares fornece a degenerescência relativa dos dois níveis de Campo Cristalino, cuja separação é dada, aproximadamente, pela temperatura em que ocorre o desvio.

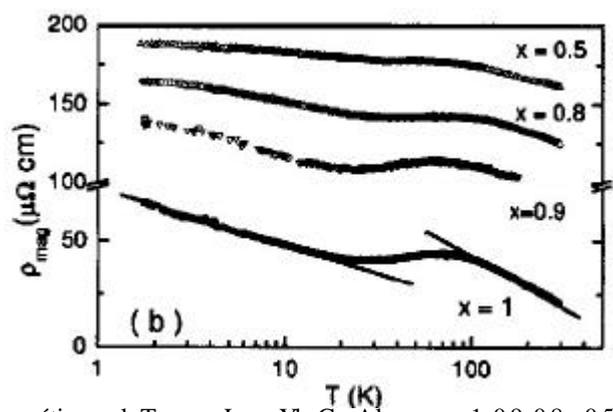


Figura 1.4- Resistividade magnética vs $\ln T$, para $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$ com $x=1, 0,9, 0,8$ e $0,5$.

Além da contribuição para a resistividade, existem alguns modelos teóricos que estimam a contribuição Kondo para o calor específico e susceptibilidade magnética. V. T. Rajan^[27], utilizando a hamiltoniana de Coqblin-Schrieffer, mostrou que as contribuições do efeito Kondo para o calor específico e a susceptibilidade podem ser expressas por:

$$C_K(T) = (v - 1)k_B \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\epsilon)(\epsilon/kT)^2 d\epsilon}{\cosh^2(\epsilon/kT)} \quad (1.49)$$

$$\chi_K(T) = \frac{\mu_B v (v^2 - 1)}{48k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{\cosh^2(\epsilon/kT)} \quad (1.50)$$

onde $v=2J+1$ é a degenerescência do estado fundamental e $g(\epsilon)$ usualmente é dado por uma lorentziana, para $J=1/2$. A contribuição Kondo no calor específico é predominante em baixas temperaturas. A Figura 1.5 mostra uma comparação entre resultados experimentais para

YbCuAl e o modelo teórico com $J=7/2$ e $T_k=66K$ ^[28], para o calor específico (esquerda) e susceptibilidade (direita).

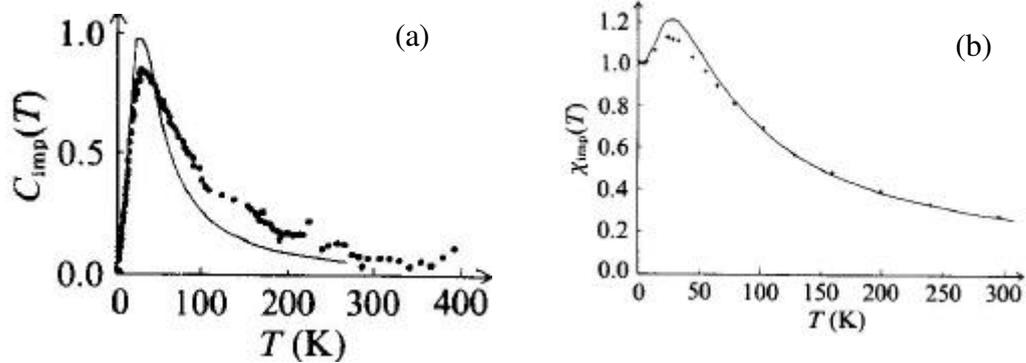


Figura 1.5- Resultados experimentais para YbCuAl (pontos) e simulação usando modelo de Coqblin-Schrieffer. (a) calor específico, (b) susceptibilidade magnética.

1.6 - Competição entre as Interações RKKY e Kondo

Considerando o modelo de Anderson^[29], quando se insere íons de terra rara em uma matriz metálica espera-se que estes formem momentos magnéticos localizados. Estes momentos magnéticos localizados podem interagir com os elétrons de condução de forma que as propriedades magnéticas do sistema podem ser modificadas. Existem várias formas de interação e, dependendo do sistema, uma delas pode ser predominante em relação à outra ou mesmo, podem competir entre si, como é o caso das interações RKKY e Kondo.

A interação RKKY, proposta por M. A. Ruderman e C. Kittel (1954)^[30], T. Kasuya (1956)^[31] e K. Yosida (1957)^[32], é uma interação entre íons magnéticos da rede. Ela ocorre via uma polarização não uniforme dos elétrons de condução e é caracterizada como sendo uma interação de troca indireta entre os momentos localizados. A contribuição de segunda ordem na energia perturbada é obtida por uma excitação virtual do elétron num estado k' para um estado vazio k . A hamiltoniana de interação entre impurezas magnética pode ser escrita na forma:

$$\mathcal{H}^{(2)} = \sum_{nm} \mathbf{J}_{nm}(\mathbf{R}) \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_m \quad (1.51)$$

onde S é o operador de spin ($S=1/2$) e $J_{nm}(\mathbf{R})$ é o parâmetro de troca entre os íons n e m . Este parâmetro é o responsável pelo alinhamento paralelo ou antiparalelo entre íons e pode ser expresso na forma da expressão a seguir^[33]:

$$J_{nm}(\mathbf{R}) = 6\pi z n(\epsilon_F) j^2 \left[\frac{\cos(2k_F \mathbf{R})}{(2k_F \mathbf{R})^3} - \frac{\text{sen}(2k_F \mathbf{R})}{(2k_F \mathbf{R})^4} \right] \quad (1.52)$$

onde z é o número de elétrons de condução por unidade de volume, $n(\epsilon_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e j é o parâmetro de troca entre o momento localizado e o elétron de condução.

Pode-se observar que a interação RKKY decai com R^3 , para grandes valores de R , e oscila com um período de $(2k_F)$ o que mostra que a polarização induzida nos elétrons de condução não é uniforme. A temperatura característica T_{RKKY} pode ser escrita como^[34]:

$$T_{RKKY} \propto C n(\epsilon_F) j^2 \quad (1.53)$$

onde C é uma constante que depende da estrutura de banda.

Como visto nas equações (1.53) e (1.47), as temperaturas características da interação RKKY e do efeito Kondo podem ser descritas em termos de $|n(\epsilon_F)j|$. Doniach (1977)^[34] mostra que é possível ocorrer uma competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY. Neste sentido, um sistema que possui momento magnético localizado pode estar sujeito a diferentes estados magnéticos, dependendo do seu valor de $|n(\epsilon_F)j|$. Considerando esta competição entre interações, observa-se que para pequenos valores do produto $|n(\epsilon_F)j|$, a interação RKKY é predominante ($T_{RKKY} > T_K$) e o sistema apresenta um estado magneticamente ordenado. Numa região intermediária, onde T_{RKKY} e T_K são equivalentes, ambas as interações competem entre si levando o sistema a um ‘estado misturado’^[35]. Com o aumento de $|n(\epsilon_F)j|$, T_{RKKY} aumenta porém T_K aumenta exponencialmente, muito mais rapidamente, portanto, de forma que T_K passa a ser predominante em relação T_{RKKY} . Por outro lado, o efeito Kondo provoca uma redução no momento efetivo, devido a uma blindagem do momento localizado causada pelos elétrons de condução. Como a temperatura de ordenamento magnético (T_M) é proporcional ao quadrado do momento efetivo^[35],

$$T_M \propto \mu_{eff}^2 T_{RKKY} \quad (1.54)$$

logo observa-se, nesta região, um decréscimo de T_M . Para um dado valor crítico de $|n(\epsilon_F)\mathbf{j}|$, T_M tende a se anular, e um estado não ordenado magneticamente é esperado.

A Figura 1.6 mostra um diagrama, conhecido como diagrama de Doniach, que ilustra o comportamento das temperaturas características T_{RKKY} , T_K e T_M em função do parâmetro $|n(\epsilon_F)\mathbf{j}|$.

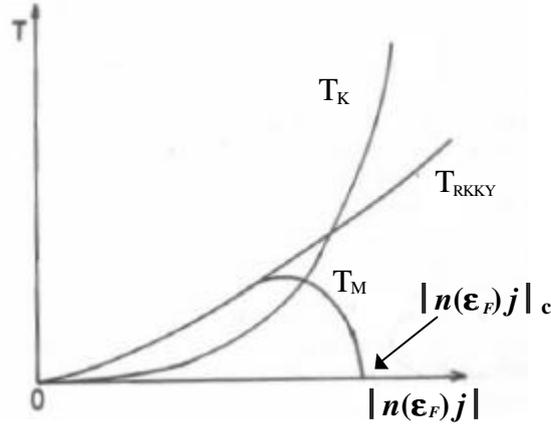


Figura 1.6- Comportamento das temperaturas características do efeito Kondo, interação RKKY e do ordenamento magnético versus $|n(\epsilon_F)\mathbf{j}|$ [36].

O produto $|n(\epsilon_F)\mathbf{j}|$ apresenta uma forte dependência com o volume da célula unitária. M. Lavagna, et. al. [31], mostra que em sistemas tipo rede Kondo (considerado como um sistema no qual as impurezas magnéticas estão distribuídas em um arranjo periódico regular), sob pressão, a dependência deste parâmetro com a variação do volume atômico é dado por:

$$|n(\epsilon_F)\mathbf{j}| = |n(\epsilon_F)\mathbf{j}|_0 e^{-q \frac{\Delta V}{V_0}} \quad (1.55)$$

onde $|n(\epsilon_F)\mathbf{j}|_0$ é o valor do respectivo parâmetro em pressão normal, V_0 é o volume atômico em pressão normal e q é um coeficiente que pode ser obtido, de forma aproximada, das regras de Slater ($q \approx 6-8$).

Uma das formas de se estudar os mecanismos de interação discutidos anteriormente é provocando variações no parâmetro $|n(\epsilon_F)\mathbf{j}|$. Isto pode ser feito aplicando-se pressão externa sobre o sistema, ou pelo processo de substituição química, o qual provoca mudanças no volume

da célula unitária e, portanto, permite variar de forma controlada o produto $|n(\epsilon_F)\mathbf{j}|$. A substituição química é utilizada neste trabalho para estudar as propriedades do composto UGa₂.

CAPÍTULO 2 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Neste capítulo realizaremos uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas nas medidas de calorimetria, resistividade elétrica e magnetização. Apresentaremos também um resumo das características do composto UGa_2 , e de suas propriedades térmicas, magnéticas e de transporte. Na última seção descreveremos os métodos de preparação e caracterização das amostras.

2.1 - Medidas de Calor Específico

Realizamos as medidas de calorimetria utilizando o método de relaxação térmica. Este método consiste em analisar a variação na temperatura da amostra em função do tempo, através da aplicação de um pulso de calor. Consideramos inicialmente que o calorímetro (reservatório térmico, substrato e amostra) esteja inicialmente a uma temperatura constante e uniforme. Dissipando-se uma potência P no substrato, uma parte desta é absorvida pelo sistema (amostra e substrato) provocando uma variação de temperatura de tal forma que $T(t) > T_0$ e a outra parte é conduzida, por vínculo térmico, ao reservatório térmico (podemos expressar esta condução térmica pela Lei de resfriamento de Newton, $P = k\Delta T$). Desta forma temos então:

$$P = C \frac{d(\Delta T)}{dt} + k\Delta T \quad (2.1)$$

onde C é a capacidade térmica do sistema, ΔT é a diferença de temperatura entre o sistema e o reservatório térmico e k é a condutância térmica do vínculo térmico (suporte mecânico do substrato). Após um tempo suficientemente longo, a diferença de temperatura entre o sistema e o reservatório atinge seu valor máximo ($P = k\Delta T_{máx}$). Neste instante, a potência fornecida ao sistema é cortada ($P = 0$), e a temperatura T diminuirá gradativamente até alcançar o valor de T_0 . Nesta situação, usando a condição inicial de que $\Delta T(0) = \Delta T_{máx}$, temos que:

$$\Delta T(T) = \Delta T_{máx} e^{-t/\tau} \quad (2.2)$$

onde $\tau=C/k$ é o tempo de relaxação do sistema.

Fazendo-se um ajuste da curva ΔT versus t , determinamos τ . Como os parâmetros P e $\Delta T_{máx}$ são medidos, podemos determinar a capacidade térmica do sistema na forma:

$$C = \frac{\tau P}{\Delta T_{máx}} \quad (2.3)$$

O calorímetro utilizado neste trabalho foi construído no laboratório de Metais e Ligas (IFGW/UNICAMP). O sistema é composto por um substrato de safira com dimensões de aproximadamente 7x5x0,4mm. E uma de suas faces foi evaporado um filme resistivo de níquel cromo, que funciona como aquecedor do substrato, e na outra, um filme de alumino, visando garantir uma melhor condução de calor em toda a superfície do substrato. Para medir a temperatura do substrato, utilizamos um sensor tipo Cernox 1030A.

Este substrato é ligado ao reservatório térmico por dois fios de cobre ($\phi=12\text{mm}$), os quais também servem para conduzirem corrente ao aquecedor e suportar o sistema mecanicamente. Um outro aquecedor (feito com fios de manganin, $\phi=18\text{mm}$) e um sensor de temperatura tipo Cernox 1030A, são utilizados para aquecer e medir a temperatura do reservatório, respectivamente. O controle de temperatura do reservatório térmico é feito por um controlador “LakeShore” modelo 340, com resolução de 1mK.

O sistema de medidas de calorimetria é fechado com uma capa externa, no interior da qual é feito vácuo ($\sim 10^{-6}$ torr), e colocado em banho de ^4He líquido. Todos os equipamentos utilizados no experimento são ligados a uma interface GPIB que faz a comunicação com o microcomputador. As correntes de aquecimento do substrato e de excitação do sensor são fornecidas por duas fontes de corrente Keithley (modelo 2400). E a leitura de tensão é feita por um nanovoltímetro Keithley (modelo 2182).

A aquisição de dados é obtida por um programa, escrito em linguagem Visual Basic, desenvolvido no próprio laboratório para a automatização do equipamento. A Figura 2.1 mostra um desenho esquemático da montagem experimental utilizada nas medidas de calorimetria.

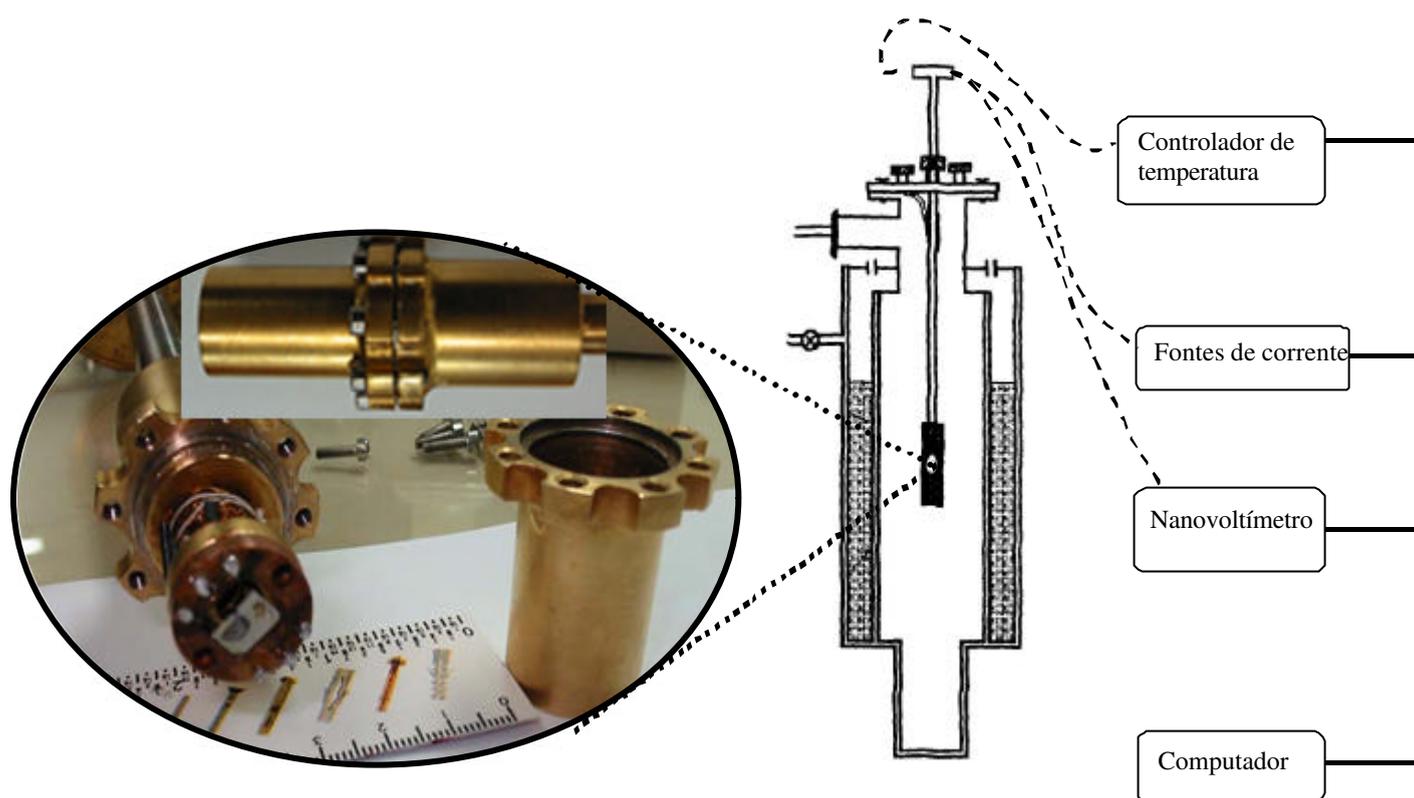


Figura 2.1-Desenho esquemático do sistema utilizado nas medidas de calorimetria. No detalhe mostramos a “cabeça” do calorímetro montada e aberta.

Inicialmente é realizada uma medida do substrato sem amostra, pois é necessário descontar a contribuição do substrato nas medidas com amostras. Para testar o sistema, utilizamos amostras padrão de hólmio e paládio. Este sistema nos permite realizar medidas num intervalo de 1.8 a 100K, com precisão de até $1\mu\text{J/K}$. O tamanho das amostras depende do valor de seu calor específico, mas de forma geral, tem entre 20 e 50mg.

2.2 – Medidas de Resistividade Elétrica

Para realizarmos as medidas de resistividade elétrica utilizamos o método de quatro pontas (com corrente DC). Este método consiste em fazer passar uma corrente I pela amostra, e medir a diferença de potencial (U) entre dois pontos desta. Da lei de Ohm obtemos a resistividade elétrica na forma:

$$\rho = \frac{AU}{I\ell} \quad (2.4)$$

onde A é a área da seção transversal da amostra e ℓ é a distância entre os dois pontos entre os quais se mede U .

As amostras utilizadas nas medidas de resistividades foram cortadas na forma de lâminas, com dimensões: ℓ de 1 a 1.5mm e A entre $0,6\mu\text{m}^2$ e $1,50\mu\text{m}^2$. A corrente utilizada nos experimentos variou entre 5 e 10mA, proveniente de uma fonte de corrente Keithley (modelo 2400). A tensão foi medida por um nanovoltímetro Keithley (modelo 2182), ambos ligados a uma interface GPIB que faz a comunicação com o microcomputador. Para o controle de temperatura utilizamos um sensor tipo “Carbon-Glass” (fixo no suporte de amostras) ligado a um controlador “LakeShore” modelo 340, com precisão de 1mK. A comunicação com o microcomputador também é via interface GPIB.

Para permitir a variação da temperatura, enrolamos um aquecedor feito com fio resistivo de manganin (30Ω) na parte superior do suporte de amostras. O suporte é envolvido por um terminalizador, e este sistema é então colocado em um criostato de ^4He líquido. A Figura 2.2 mostra um desenho esquemático da montagem experimental utilizada nas medidas de resistividade.

A aquisição de dados é feita por um programa, escrito em linguagem Visual Basic, desenvolvido no próprio laboratório para a automatização do equipamento. Este sistema nos permite realizar medidas num intervalo de 2 à 300K, com precisão de até $0,1\mu\Omega/\text{cm}$.

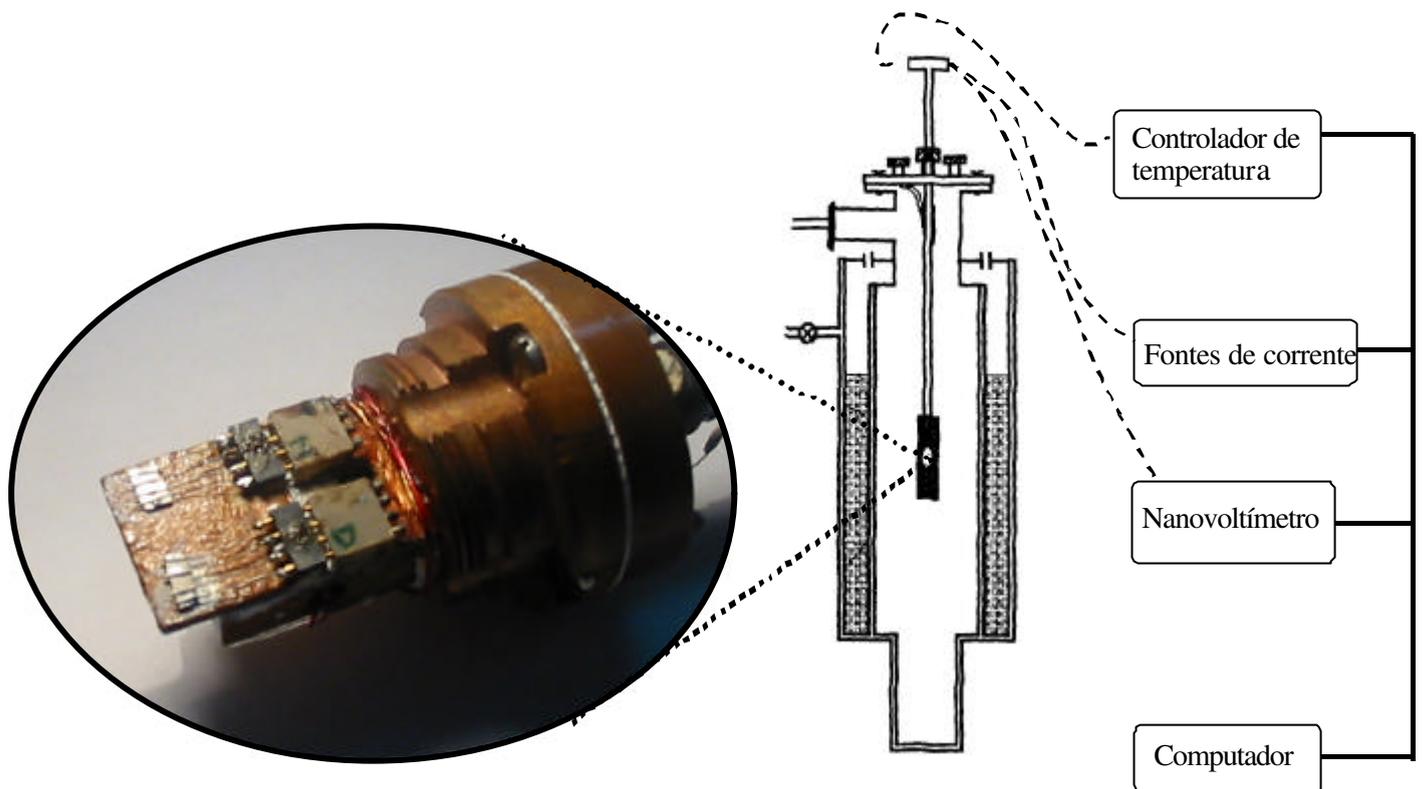


Figura 2.2- Desenho esquemático do sistema utilizado nas medidas de resistividade. No detalhe mostramos o suporte de amostras montado e aberto.

2.3 – Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas por um equipamento comercial MPMS. Este tipo de sistema é bastante usado em laboratórios para detecção de sinal de origem magnética. Os principais componentes deste equipamento são:

- Software, que faz a aquisição de dados automatizada via interface GPIB.
- Sistema de variação térmica, composto por um controlador de temperatura ligado em um sistema de sensores de temperatura e aquecedor, imersos em criostato de fluxo de He^4 , que permite uma variação de temperaturas no intervalo de 2 a 400K;
- Sistema de controle magnético, composto por uma bobina supercondutora que fornece campos magnéticos de até 7T.
- Sistema “Superconducting Quantum Interference Device” (SQUID), utilizado para a detecção de sinal magnético.

O sinal magnético é detectado através do fenômeno interferência quântica baseado na teoria desenvolvida por Brian Josephson^{[37],[38]}. Esta teoria mostra que na junção de dois supercondutores é possível ocorrer o tunelamento de pares de Cooper de um supercondutor para outro sem resistência elétrica. Esta junção é conhecida como “*junção Josephson*”. Um dos efeitos observados com as junções Josephson é que, quando um campo magnético contínuo é aplicado na superfície externa de um anel supercondutor, com duas junções Josephson, observa-se uma corrente sem que haja voltagem aplicada a junção. Adicionando ainda, um campo magnético no interior do anel, é possível aumentar o comprimento de onda dos pares de Cooper que seguem um dado percurso em torno do anel enquanto que, o comprimento de onda dos pares de Cooper que seguem o outro percurso diminui (isto ocorre porque a presença de campo magnético, no interior de uma espira fechada tem efeitos diferentes sobre cargas que circulam no sentido horário e cargas que circulam no sentido anti-horário). Como resultado observa-se uma diferença de fase entre as duas correntes, quando elas se juntam, levando a um efeito de interferência que pode ser construtivo ou destrutivo, quando o sinal magnético, no interior do anel, aumenta contínua e constantemente.

No caso do MPMS, a amostra movimenta-se no interior de seu sistema de detecção SQUID, de tal forma que, a variação de fluxo magnético provoca alterações na corrente, e esta é proporcional ao momento magnético da amostra.

O sistema deve ser calibrado inicialmente com uma amostra padrão (utilizamos o paládio como padrão). Este equipamento permite realizar medidas de magnetização no intervalo de 10^{-8} a 2 emu, em campos magnéticos de até 7T.

2.2 - UGa₂ - Propriedades Magnéticas e de Transporte

UGa₂ forma um composto congruente, com temperatura de fusão em aproximadamente 1355°C. O diagrama de fase U-Ga^[39] é apresentado na Figura 2.3, onde podemos observar também outros compostos que se formam nas formas estequiométricas U₂Ga₃ e UGa₃.

Este composto cristaliza-se na estrutura hexagonal, com fase única, tipo AlB₂ (grupo espacial P6/mmm). Sua estrutura consiste em camadas de U intercaladas com uma camada de Ga, como mostra a Figura 2.4^[40].

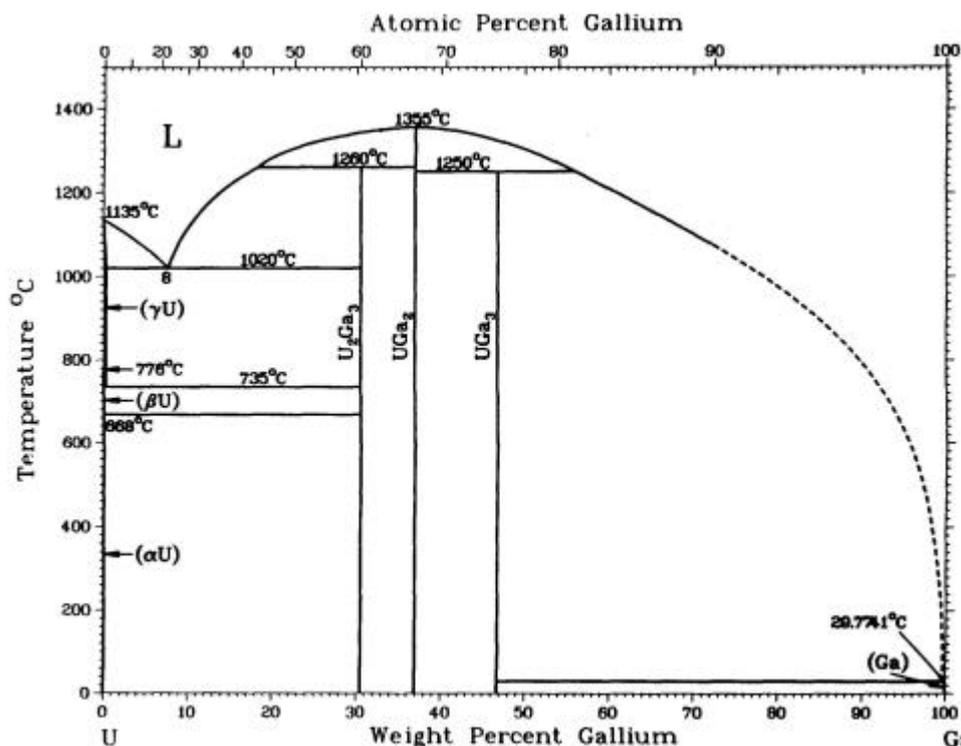


Figura 2.3- Diagrama de fase U-Ga. Escala em percentual atômico e peso percentual de Ga em U na parte superior na parte inferior, respectivamente.

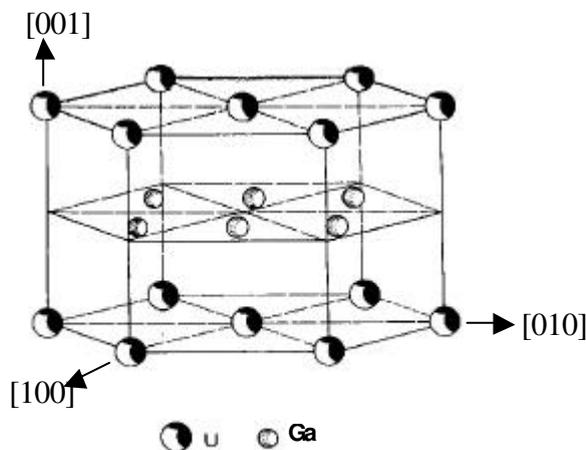


Figura 2.4- Diagrama esquemático das posições atômicas de UGa₂

Suas propriedades magnéticas são bem caracterizadas na literatura. Este composto apresenta transição ferromagnética em $T_c=125\text{K}^{[5],[41]}$. O ordenamento ferromagnético está no plano basal e o eixo de magnetização fácil é o eixo a (100). Ao longo do eixo c (001) o

sistema se acopla antiferromagneticamente^[5]. De forma que apresenta alta anisotropia magnética^{[41] [5]}.

A. V Kolomiets et. al^[4], realizaram medidas de resistividade elétrica em UGa_2 , nas quais observaram um valor alto e quase constante entre 300 e 125K ($\sim 150\mu\Omega\text{cm}$). Abaixo de T_c , a resistividade decresce gradualmente até o limite de $\rho_0 \sim 2\mu\Omega\text{cm}$ em 2K.

Em $T < T_c$ aparece uma pequena distorção ortorrômbica na rede (grupo espacial Cmmm) e seu valor, $\Delta = \frac{b}{\sqrt{3}} - a$, aumenta com o decréscimo da temperatura^[5].

Neste trabalho estudaremos o efeito da substituição química nas propriedades térmicas, magnéticas e de transporte do composto UGa_2 . Esperamos com isso promover variações no volume da célula unitária, e conseqüentemente estudar as conseqüências destas variações nas propriedades do composto.

A substituição química pode ser feita no sítio d Ga, mediante a substituição, de forma controlada, dos átomos de Ga por um outro metal de transição. Podemos também realizar a substituição de átomos de U (o íon magnético) por um outro tipo terra-rara, não magnético.

2.3 - Preparações das Amostras

As amostras usadas neste experimento são policristalinas e foram preparadas por fusão em forno de arco, em atmosfera de argônio. Os materiais são fundidos em um cadinho de cobre (resfriado a água). Para obter uma melhor homogeneização do composto, a amostra é virada e fundida novamente por três vezes.

Na série $U(Ga_{1-x}M_x)_2$, substituímos o Ga por Cu nas concentrações $x=0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,35, 0,4$ e $0,5$. Utilizamos também $M=Al, Ge, Ag, Ni$ e Au com concentrações variando entre $0 < x < 0,3$.

As amostras $U(Ga_{1-x}M_x)_2$ foram seladas em um tubo de quartzo, em atmosfera de argônio, e submetidas a um tratamento térmico em 700°C por um período de sete dias.

Realizamos também a substituição química de U por La na série $U_{1-x}La_xGa_2$ com concentrações variando entre $0 < x < 0,9$. Nesta série realizamos tratamento térmico em 800°C por dez dias.

CAPÍTULO 3 –RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – Sistema $U(Ga_{1-x}M_x)_2$

3.1.1 - Difração de Raios-X

Utilizamos a difração de raios-X para a caracterização estrutural das amostras. Os difratogramas foram realizados por um difratômetro Philips modelo PW710 (radiação $Cu-K\alpha$ e grafite como monocromador secundário) em amostras na forma de pó. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (300K).

Realizamos medidas de difração de raios-X para toda a série de amostras $U(Ga,M)_2$. Na Figura 3.1 apresentamos os difratogramas para $M=Cu$ com $x=0,1$ e $0,25$.

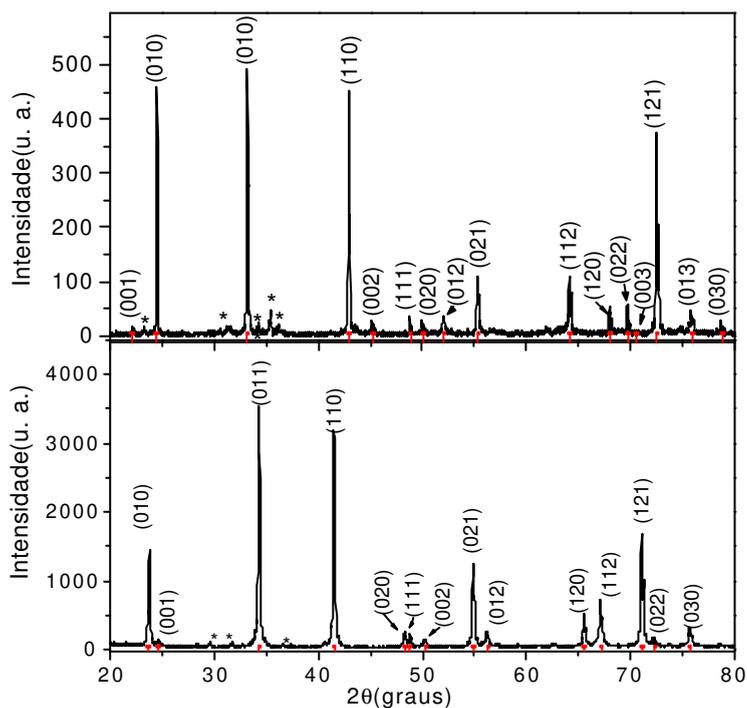


Figura 3.1- Difratograma de raios-X das amostras $U(Ga_{1-x}Cu_x)_2$, com $x=0,1$ (superior) e $0,25$ (inferior). As linhas vermelhas representam uma simulação com a estrutura hexagonal. (*) picos associados a outras fases.

Os difratogramas de toda a série de amostras $U(Ga,M)_2$ foram indexados usando a estrutura hexagonal, cujos respectivos parâmetros de rede estão apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Parâmetros de rede e volume da célula unitária para as amostras da série $U(Ga_{1-x}M_x)_2$.

$U(Ga_{1-x}M_x)_2$	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
x=0	4,206(4)	4,018(1)	61,6(1)
M=Cu; x=0,05	4,207(12)	4,018(1)	61,6(4)
0,1	4,209(6)	4,006(1)	61,5(2)
0,15	4,210(5)	3,988(1)	61,2(2)
0,20	4,333(15)	3,670(2)	59,7(4)
0,25	4,350(6)	3,626(1)	59,4(2)
0,35	4,370(9)	3,542(1)	58,6(3)
0,40	4,379(13)	3,551(1)	59,0(4)
0,50	4,373(14)	3,569(1)	59,1(4)
M=Al; x=0,05	4,229(8)	4,019(1)	62,3(3)
0,1	4,232(6)	4,010(1)	62,2(2)
0,15	4,244(11)	4,024(1)	62,8(4)
M=Ge; x=0,05	4,212(19)	4,031(1)	61,9(6)
0,1	4,220(17)	4,017(1)	62,0(5)
M=Ni; x=0,05	4,228(8)	4,018(1)	62,0(3)
0,1	4,228(9)	4,022(1)	62,3(3)
M=Ag; x=0,05	4,235(6)	4,037(1)	62,7(2)
0,1	4,217(8)	4,064(1)	62,6(3)
M=Au; x=0,05	4,228(5)	4,007(1)	62,0(2)

Com a análise dos resultados da Tabela 3.1, pode-se observar que o volume varia mais significativamente para o Cu do que para o restante dos materiais. Para concentrações de Cu menores que $x=0,2$, observa-se uma pequena redução no volume ao redor do valor de UGa_2 . Uma variação brusca se observa em $x=0,2$, onde o volume cai para $59,7\text{Å}^3$ e permanece neste patamar até $x < 0,35$. Acima deste limite, há outro patamar de volume ligeiramente inferior, conforme mostra a Figura 3.2. Já para os demais substituintes observa-se uma pequena variação no sentido de aumentar o volume da célula unitária embora, neste caso, só foi possível obter amostras com concentrações de no máximo 20% (em amostras com concentrações maiores aparecem outras fases em quantidades significativas).

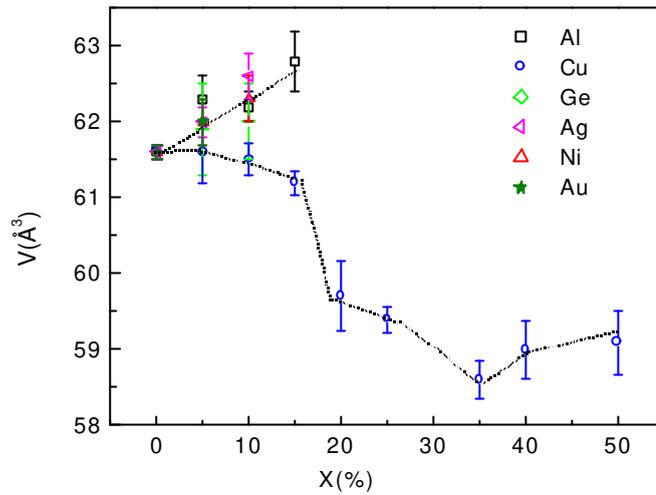


Figura 3.2- Variação do volume da célula unitária para a série $U(Ga_{1-x}M_x)_2$.

Com as amostras devidamente caracterizadas realizamos medidas de magnetização, calorimetria e resistividade elétrica, cujos resultados serão apresentados a seguir.

3.1.2 – Medidas de Magnetização

Realizamos medidas da magnetização em função da temperatura na série $U(Ga,M)_2$, com campos de 100G, 1kG e 5kG. A Figura 3.3 mostram os resultados de M (ZFC-amostra resfriada em campo zero e FC-amostra resfriada com campo) vs T para $x=0,05$ em $H=100G$.

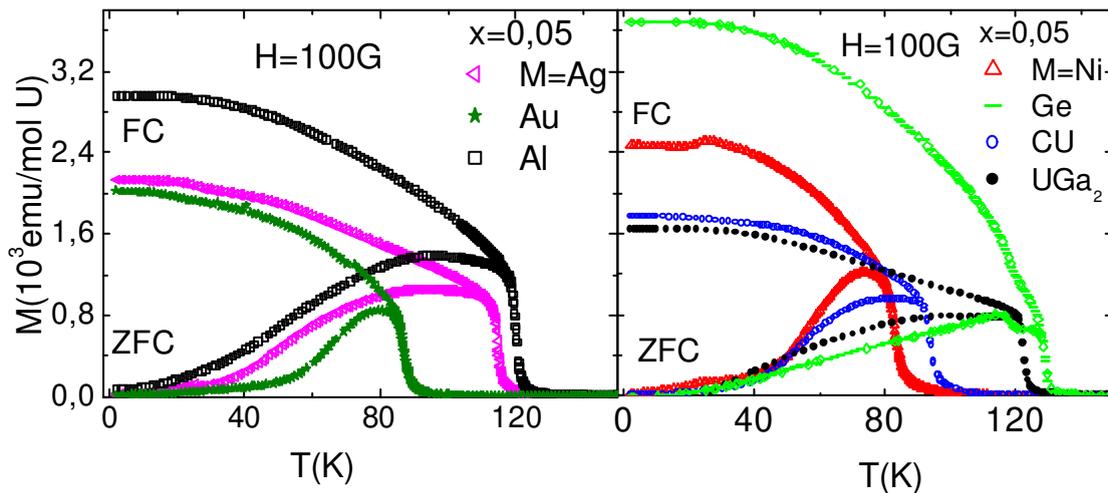


Figura 3.3- Magnetização vs T para $U(Ga_{0,95}M_{0,05})_2$ com $H=100G$.

Podemos observar uma abertura nas curvas de ZFC em relação as curvas de FC, a qual é devida a mudanças nas paredes de domínios, que é comum em sistemas altamente anisotrópicos^[42].

Na Figura 3.4 apresentamos as curvas de magnetização em função do campo para as amostras da série $U(Ga,M)_2$, com $x=0,05$ e $0,1$. Podemos observar que a saturação ocorre ao redor de 20kG.

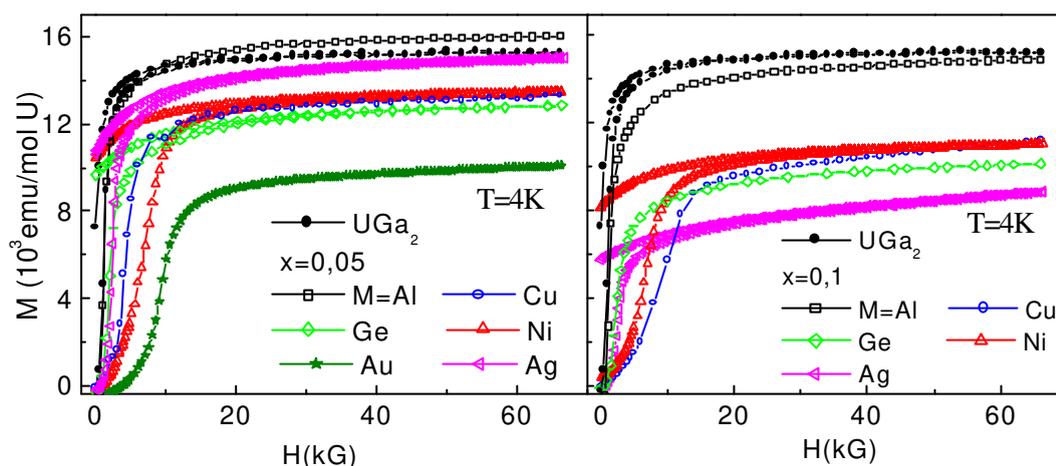


Figura 3.4- M vs H para $U(Ga_{0,95}M_{0,05})_2$ e para $U(Ga_{0,9}M_{0,1})_2$ em 4K. Onde podemos observar claramente a redução de μ_s com a substituição do Ga

Através do mínimo da primeira derivada das curvas de M vs T , determinamos a temperatura de ordenamento ferromagnético das amostras. Na série $U(Ga,M)_2$, observamos que para concentrações $x \leq 0,2$ todas as amostras apresentam ordenamento ferromagnético e a temperatura de ordenamento varia de acordo com o material M dopante. A Figura 3.5 apresenta o comportamento de T_c e do momento de saturação em função da concentração para $M=Al, Ge, Cu, Ag, Ni$ e Au , com $x \leq 0,2$.

Para $M=Al, Ge$ e Ag observamos uma pequena redução em T_c , comparado a UGa_2 , menos significativa que a observada para Au ($\sim 88K$ em $x=0,05$), Ni ($\sim 84K$ em $x=0,05$) e Cu ($\sim 79K$ em $x=0,1$). Para Ge observa-se também duas transições ao redor de 120K. Embora, os difratogramas de raios X mostrem pequenos picos de fases extra, nenhuma das transições podem ser atribuídas as fases ferromagnéticas de compostos $U-Ge$ (UGe_2 e U_3Ge_5 são ferromagnéticos em $T_c \sim 50K$ ^[43] e $T_c \sim 94K$ ^[44], respectivamente).

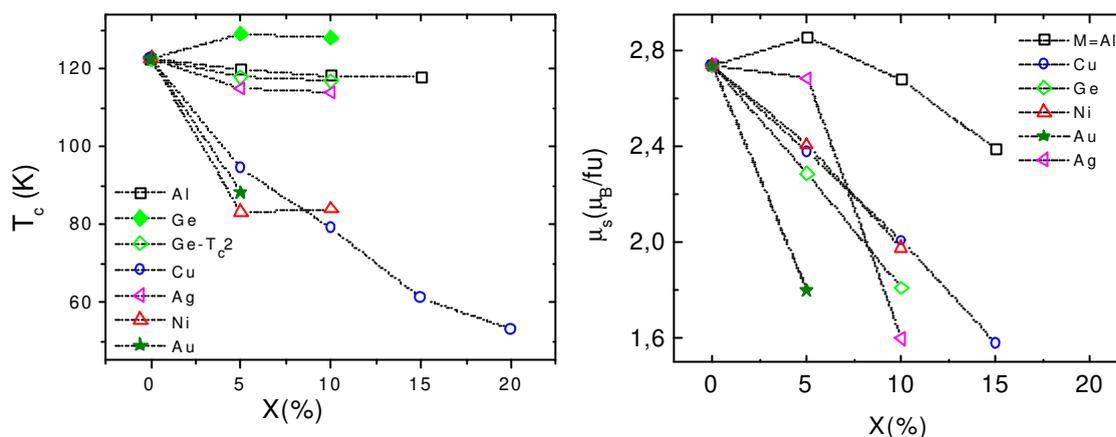


Figura 3.5- Temperatura de ordenamento ferromagnético (à esquerda) e momento de saturação (à direita) em função da concentração para $U(Ga,M)_2$.

O momento de saturação também apresentou uma tendência de redução com o aumento da concentração dos materiais M. Entretanto, para alguns materiais dopantes, o limite de solubilidade é aparentemente pequeno de forma que o aumento da concentração ocasionou ao aparecimento de outras fases, inviabilizando a preparação de amostras com maiores concentrações destes materiais.

No caso da substituição de Ga por Cu observamos uma grande redução na temperatura de ordenamento, porém as amostras com concentrações no intervalo entre $0,2 < x < 0,35$ apresentaram um comportamento denominado como “Vidro de Spin” (VS).

O comportamento de vidro de spin é caracterizado teoricamente como um sistema que apresenta alto grau de desordem e frustração. A desordem pode ser introduzida no sistema devido ao acoplamento aleatório dos spins. A frustração pode ocorrer devido à competição entre as interações (principalmente em sistemas anisotrópicos) ou devido à frustração geométrica, como por exemplo, no caso de redes que apresentam geometria triangular. Experimentalmente, o comportamento vidro de spin é usualmente identificado pelas seguintes características:

- A curva de magnetização em baixo campo apresenta um máximo na temperatura de congelamento dos spins (T_f); a resposta magnética em $T < T_f$ para medidas em ZFC é menor que para medida em FC, e T_f é definido exatamente no máximo da curva onde ocorre esta separação;

- A temperatura T_f varia com $H^{2/3}$,^[45] ou com a frequência ω nas medidas de susceptibilidade ac^{[46],[47]}
- Para $T < T_f$, a magnetização remanente diminui lentamente em função do tempo, de acordo dependências logarítmica ou exponenciais na forma:

$$M_{IRM}(T, t) = M_0(T) - S(T) \ln(1 + t)^{[47]} \quad (3.1)$$

onde os parâmetros $M_0(T)$ e $S(T)$ são chamados de magnetização inicial em campo zero e viscosidade magnética, respectivamente;

- Não apresenta anomalia na curva de calor específico em T_f .

A Figura 3.6 mostra as curvas de magnetização para $M=Cu$, com $x=0,15$ e $0,25$ com $H=500G$ e para $x=0,35$, com $H=100G$, respectivamente. Em $x=0,15$ observamos uma curva característica de ordenamento ferromagnético com $T_c=61K$. Em $x=0,35$ observamos um ordenamento antiferromagnético, onde a temperatura de ordenamento ($T_N=29K$) é determinada como sendo o máximo da curva. Para a concentração $x=0,25$ observamos uma curva quase característica de comportamento vidro de spin, onde a temperatura de congelamento dos spins é definida como sendo a temperatura na qual ocorre o máximo ($T_f=16K$). Podemos observar ainda uma separação entre as curvas ZFC e FC, para medidas realizadas em baixos campos, ocorrendo à direita do ponto de máximo. Isto pode ser devido à presença de pequenas quantidades de outras fases magnéticas.

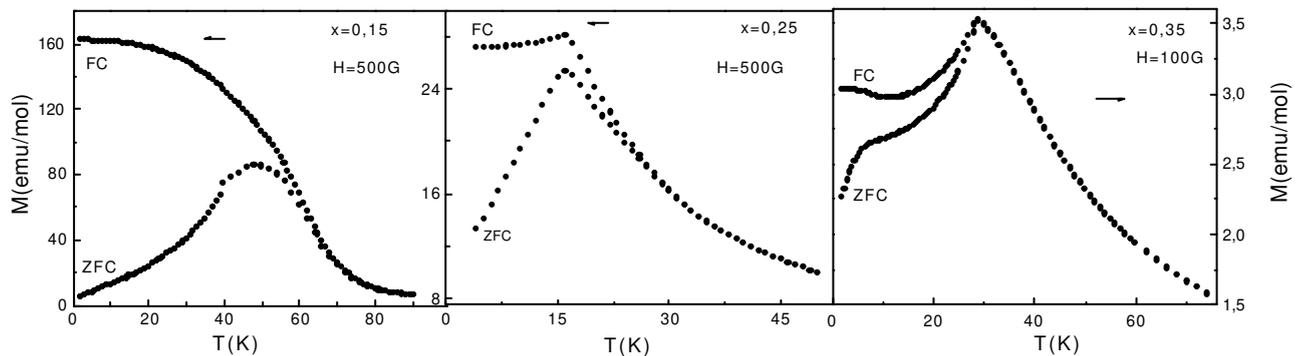


Figura 3.6- Magnetização em função de Temperatura para $U(Ga_{1-x}Cu_x)_2$ com $x=0,15$ (esquerda), $x=0,25$ (centro) e $x=0,35$ (direita), em baixo campo.

Para caracterizar o comportamento tipo vidro de spin na amostra $U(Ga_{0,75}Cu_{0,25})_2$ realizamos medidas de magnetização em vários campos, e as curvas de M_{ZFC}/H vs T são apresentadas na Figura 3.7. Nesta podemos observar um alargamento do Pico com o aumento do campo. No detalhe mostramos a curva com ZFC e FC em $H=10kG$, destacando a temperatura T_f .

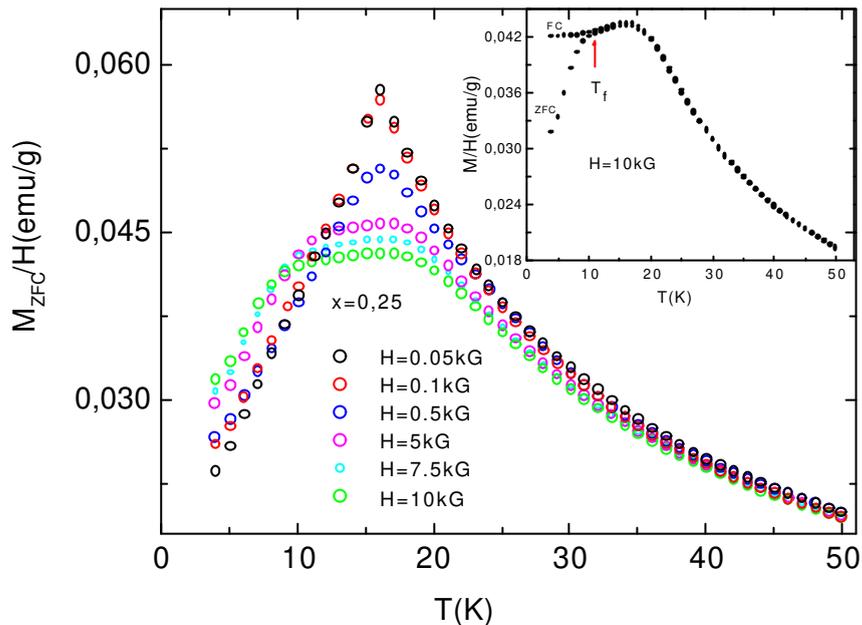


Figura 3.7- M_{ZFC}/H em função da temperatura para $x=0,25$ em vários campos. No detalhe M/H em ZFC e FC para $10kG$ e a respectiva temperatura característica do comportamento vidro de spin.

Com as curvas apresentadas na Figura 3.7, fizemos uma estimativa de T_f como sendo a temperatura onde a curva de ZFC se separa da curva de FC, ou seja onde ZFC inicia uma queda para baixas temperaturas (em baixos campos coincide com o máximo da curva, já para altos campos este máximo é alargado). Fazendo um gráfico de T_f vs $H^{2/3}$ observa-se um comportamento linear, apresentado na Figura 3.8-(a). Observamos também um deslocamento de T_f com a frequência nas medidas de susceptibilidade ac. Este resultado também é mostrado na Figura 3.8-(b).

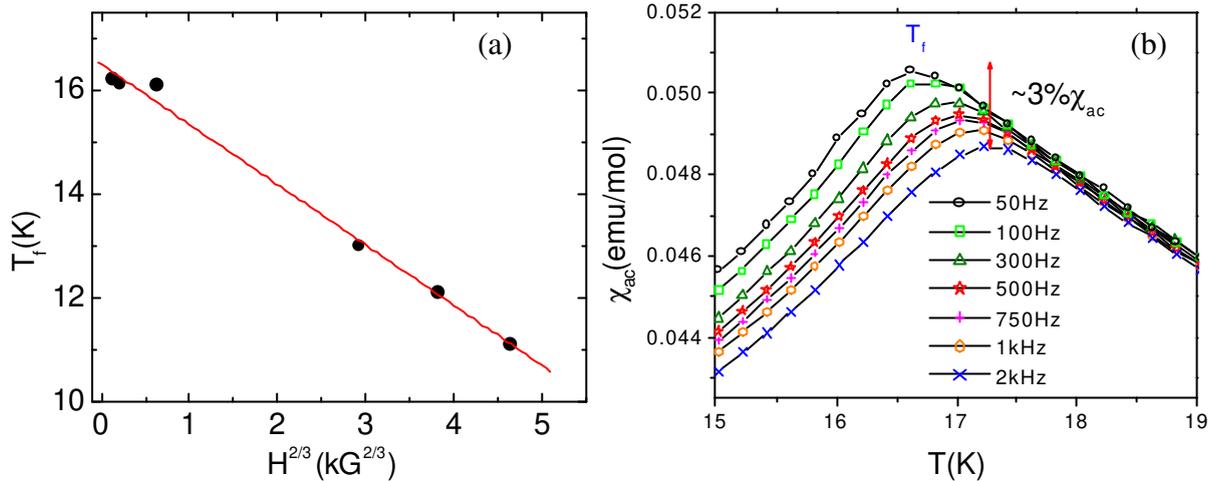


Figura 3.8- (a)- T_f em função de $H^{2/3}$, a linha em vermelho representa um ajuste linear caracterizando o comportamento típico de sistemas VS. (b)- Susceptibilidade ac vs T, entre 15 e 19K, em várias frequências (campo de excitação 10G).

Outro estudo que pode ser realizado em sistemas VS é a magnetização remanente em função do tempo. Para realizar esta medida resfriamos a amostra em campo zero até 8K, aplicamos um campo de 100G por aproximadamente 5 minutos e, a seguir, desligamos o campo e iniciamos as medidas de relaxação magnética. A Figura 3.9 mostra a curva de relaxação magnética, onde a linha vermelha representa um ajuste usando a equação 3.1, característico de comportamento vidro de spin. Com o ajuste obtivemos os parâmetros $M_0(T)=0,031$ emu/g e $S(T)=0,002$ emu/g.

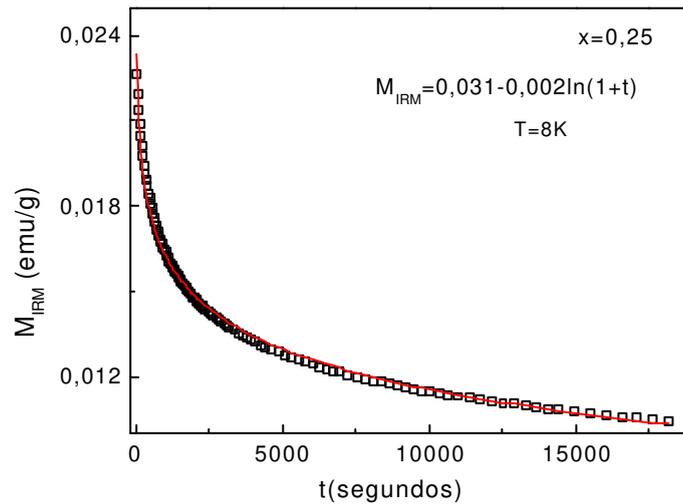


Figura 3.9- Curva da magnetização isotérmica remanente em função do tempo, com $H=100G$ aplicado por cinco minutos. A linha em vermelho representa um ajuste utilizando a equação 3.1.

A substituição química de Ga por Cu provoca uma redução significativa de T_c , sendo que para $x < 0,2$ temos uma região ferromagnética. Para a concentração $x=0,2$ observa-se uma anomalia ao redor de 50K e uma transição tipo vidro de spin em 16K na curva de M vs T , possivelmente devido à presença de ferromagnetismo e vidro de spin, haja visto que esta concentração está numa região de fronteira entre duas fases magnéticas. Para $x=0,25$ observa-se um comportamento característico de sistemas vidro de spin. Já para $x \geq 0,35$, indo na direção do composto UGaCu (equivalente a $x=0,5$), o sistema apresenta ordenamento antiferromagnético, com T_N quase constante. Estes resultados estão apresentados no diagrama da Figura 3.10.

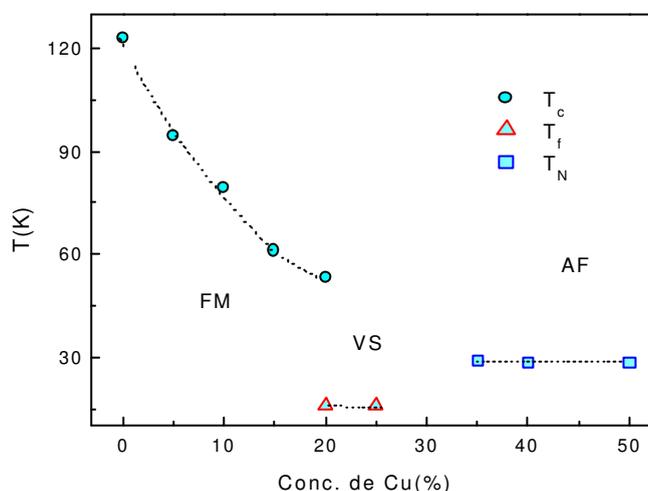


Figura 3.10- Diagrama da temperatura de ordenamento vrs concentração para as amostras da série $U(Ga,Cu)_2$.

Com as curvas de magnetização realizamos ainda um ajuste com a lei de Curie-Weiss modificada (equação 1.37) e deste, estimamos a temperatura de Curie (θ_p) e o momento magnético efetivo. Estes resultados são apresentados na Tabela 3.2. Desta Tabela, podemos observar uma redução no momento efetivo com o aumento da concentração de material dopante.

A temperatura de Curie também apresentou uma grande redução com o aumento da concentração de Cu, Ni e Au, enquanto que para Al, Ge e Ag, a redução foi menor. Os valores de θ_p estão coerentes com os resultados de T_c , obtidos pela derivada das curvas de magnetização. No caso de $x=0,25$ obtivemos $\theta_p \sim 1K$ bem menor que os valores obtidos para as amostras com concentrações inferiores, o que evidencia a ausência de um ordenamento

ferromagnético. Para concentrações $x \geq 0,35$, região antiferromagnética, obtivemos uma temperatura de Curie-Weiss negativa como previsto na equação 1.36. Obtivemos ainda um valor bem pequeno para o parâmetro de ajuste χ_0 , da ordem de 10^{-4} emu/mol, em acordo com o valor esperado para compostos com elementos pertencentes a família dos actinídeos (entre 10^{-3} e 10^{-4})^[14].

Tabela 3.2- Momento efetivo, temperatura de Curie e χ_0 para as amostras da série $U(Ga_{1-x}M_x)_2$.

$U(Ga_{1-x}M_x)_2$	$\mu_{\text{ef}}(\mu_B)$	$\theta_p(K)$	$\chi_0(10^{-4} \text{ emu/mol})$
x=0	3,4	126	9,0
M=Cu; x=0,05	3,3	99	5,0
0,1	3	78	11,8
0,15	2,3	16	3,8
0,20	2,4	28	16,9
0,25	2,9	1	8,6
0,35	3,0	-2	9,7
0,40	2,7	-12	3,3
0,50	2,4	-15	3,8
M=Al; x=0,05	3,5	123	5,2
0,1	3,3	121	0,1
0,15	2,7	119	9,6
M=Ge; x=0,05	3,3	128	6,2
0,1	3,0	126	4,7
M=Ni; x=0,05	3,2	90	0,1
0,1	2,9	98	3,9
M=Ag; x=0,05	3,3	118	2,4
0,1	2,8	110	0,1
M=Au; x=0,05	3,4	90	0,3

3.1.3 – Medidas de Calorimetria

Realizamos também medidas de calor específico nas mesmas amostras da série $U(Ga,M)_2$, que foram usadas para medir a magnetização. Com as curvas de calor específico podemos obter algumas informações. Por exemplo em baixas temperaturas, graficando C/T vs

T^2 e fazendo um ajuste usando a equação 1.16, podemos estimar o parâmetro γ (que é proporcional a densidade de estados) e a temperaturas de Debye. A Figura 3.11 mostra as curvas de C/T vs T^2 e o respectivo ajuste para $x=0,05$ e $0,1$. Os parâmetros obtidos por estes ajustes serão apresentados na Tabela 3.3, mostrada posteriormente.

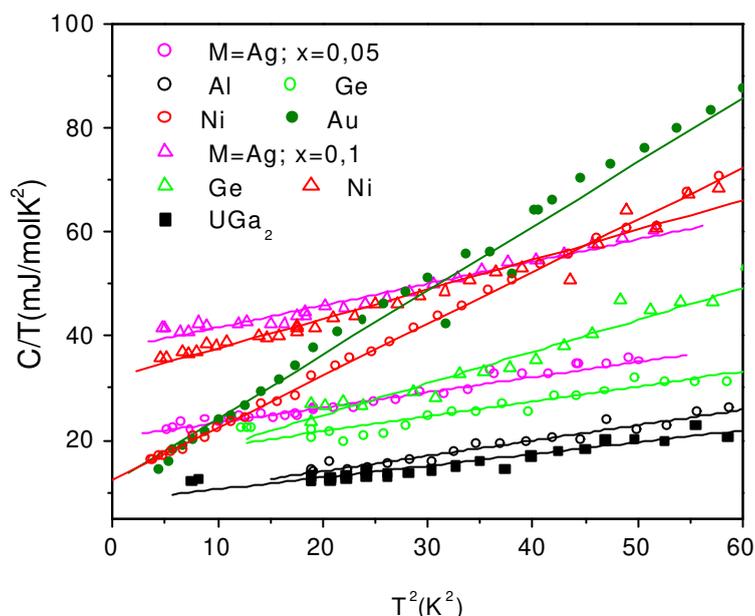


Figura 3.11- C/T vs T^2 para amostras da série $U(Ga,M)_2$ em baixas temperaturas, e respectivos ajustes usando a equação 1.30.

A Figura 3.12 mostra a curva de calor específico para $M=Cu$ com $x=0,25$, onde podemos notar que em $T_f=16K$ (obtida por magnetização) não aparece nenhuma anomalia no calor específico, o que é característico do comportamento vidro de spin. No detalhe apresentamos C/T vs T^2 em baixas temperaturas e a linha contínua representa um ajuste usando a equação (1.16).

As curvas de C/T vs T para $M=Cu$ com $x=0,05$, $0,35$, $0,40$ e $0,50$ são mostradas na Figura 3.13. As amostras com $x=0,35$, $0,40$ e $0,50$ apresentam transição antiferromagnética próxima a $30K$, mas que não é visível no calor específico. Para $x=0,5$ observa-se também uma pequena anomalia em $T=15K$, que também é observada nas curvas de magnetização.

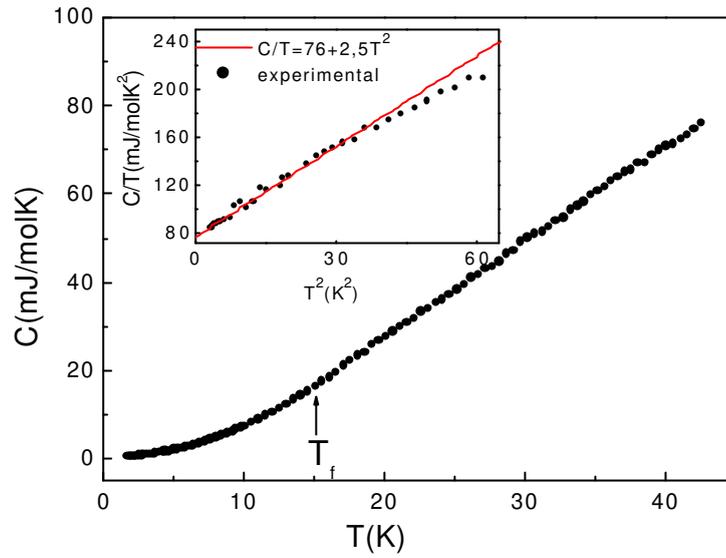


Figura 3.12- Curva de calor específico em função da temperatura para a amostra $U(Ga_{0,75}Cu_{0,25})_2$. No detalhe ajuste usando a equação 1.30.

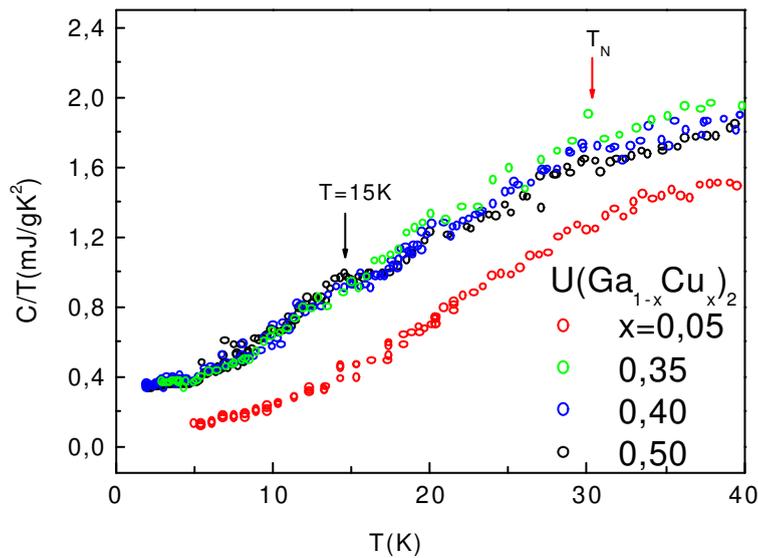


Figura 3.13- C/T em função de T para $U(Ga_{1-x}Cu_x)_2$ com $x=0,05, 0,35, 0,40$ e $0,50$.

Na Figura 3.14 mostramos as curvas de C/T vs T^2 , em baixas temperaturas, para $M=Cu$ nas concentrações $x=0,05, 0,1, 0,35, 0,4$ e $0,50$ e o respectivo ajuste usando a equação (1.16).

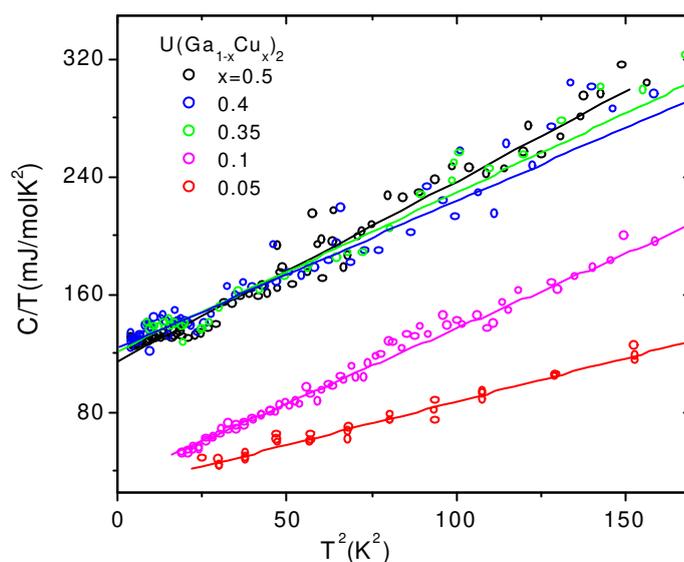


Figura 3.14- C/T vrs T^2 para amostras da série $U(Ga_{1-x}Cu_x)_2$ com $x=0,05, 0,35, 0,40$ e $0,50$, e respectivos ajustes usando a aproximação de Debye.

Os parâmetros γ e θ_D obtidos com ajustes usando a equação 1.30 estão apresentados na Tabela 3.3

Tabela 3.3- Coeficiente eletrônico e temperatura de Debye para as amostras da série $U(Ga_{1-x}M_x)_2$, os erros estimados para γ e θ_D são: $\sigma_\gamma \pm 5(\text{mJ/molK}^2)$ e $\sigma_{\theta_D} \pm 10(\text{K})$.

$U(Ga_{1-x}M_x)_2$	$\gamma(\text{mJ/molK}^2)$	$\theta_D(\text{K})$
$x=0$	8	205
$M=Cu; x=0,05$	28	149
0,1	34	123
0,25	76	92
0,35	122	122
0,40	124	123
0,50	115	117
$M=Al; x=0,05$	8	187
$M=Ge; x=0,05$	16	189
0,1	13	147
$M=Ni; x=0,05$	12	125
0,1	32	151
$M=Ag; x=0,05$	20	188
0,1	37	166
$M=Au; x=0,05$	12	116

Observando os dados mostrados na Tabela 3.3, podemos notar que a substituição química provoca uma redução significativa na temperatura de Debye para todos os M utilizados. Já o coeficiente eletrônico (γ) aumenta em todos os casos. Em particular para o Cu, onde foi possível estudar um intervalo de concentração grande, γ aumenta progressivamente, atingindo um patamar ao redor de 120mJ/molK^2 , conforme mostra a Figura 3.15. Para outros metais substituintes, dado o pequeno número de concentrações disponível, só podemos inferir que as amostras com $M= \text{Ni}$ e Ag , seguem o comportamento inicial do Cu.

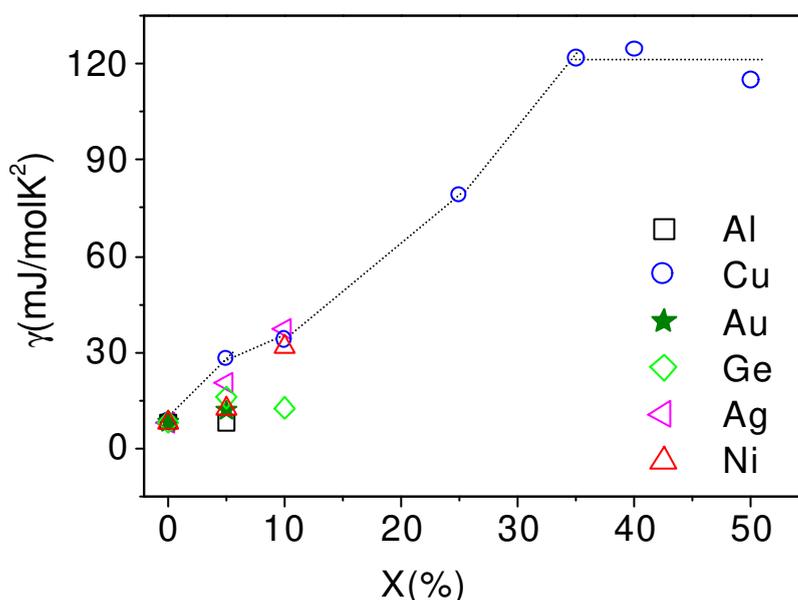


Figura 3.15- Comportamento do coeficiente eletrônico em função da concentração do elemento dopante. Para $M=\text{Cu}$ e $x \geq 0,35$, γ satura em torno de 120mJ/molK^2 .

3.1.4 – Medidas de Resistividade Elétrica

Na Figura 3.16 apresentamos a dependência da resistividade elétrica normalizada em função da temperatura para amostras da série $\text{U}(\text{Ga},\text{M})_2$ com $x \leq 0,15$. Podemos observar que em baixas temperaturas, ρ apresenta uma derivada positiva, mas acima de um certo máximo (que coincide com a temperatura de ordenamento), a resistividade muda de comportamento. Nesta região, ρ permanece num patamar elevado (de 150 a $450\mu\Omega\text{cm}$, embora existam problemas de micro-fissura) com leve inclinação negativa conforme aumenta

a temperatura. Nesta região ($T > 120\text{K}$), um ajuste tipo $\ln T$ não mostra bons resultados. Abaixo de 100K (região indicada por setas largas) podemos observar uma leve curvatura na resistividade, que pode estar associada a uma distorção ortorrômbica, a qual é observada no composto UGa_2 ^[5].

Dentro do intervalo de concentração estudado ρ não mostra comportamento diferenciado para Al, Ge e Ag.

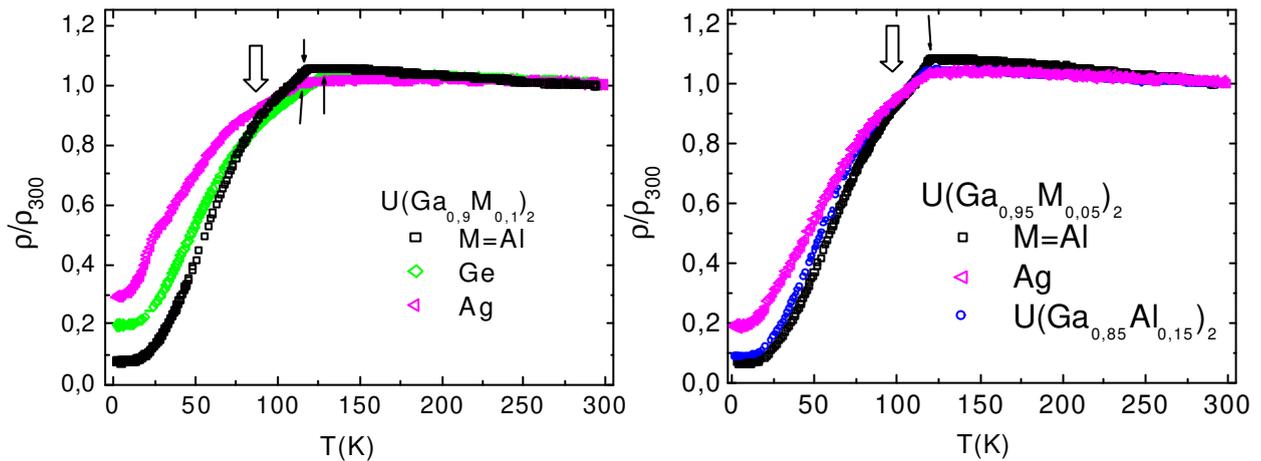


Figura 3.16- ρ/ρ_{300} vs T para amostras da série $\text{U}(\text{Ga},\text{M})_2$ com $x \leq 0,15$. (↓) representa a transição ferromagnética. As setas largas indicam uma anomalia provavelmente associada a distorção ortorrômbica.

Na Figura 3.17, apresentamos a resistividade normalizada (ρ/ρ_{300}) para $\text{U}(\text{Ga}_{1-x}\text{Cu}_x)_2$. Em baixas concentrações de Cu verifica-se um comportamento similar ao observado para $\text{U}(\text{Ga},\text{M})_2$. Na medida em que aumentamos a concentração, o máximo se alarga e se desloca para temperaturas mais baixas. Na região de altas concentrações ($x=0,4$ e $0,5$), a resistividade aumenta monotonicamente com a redução da temperatura. Além disso, nas amostras antiferromagnéticas, observa-se uma dependência com $-\ln T$ em altas temperaturas, conforme mostra a Figura 3.18. Isto indica que um mecanismo tipo Kondo pode estar ocorrendo. Particularmente para $x=0,5$ (UGaCu), a resistividade mostra uma quebra ao redor de 15K e outra anomalia quase imperceptível ao redor de 30K , que coincide com T_N . De fato, estes resultados concordam com os obtidos por Tran e Troc^[48] para este mesmo composto.

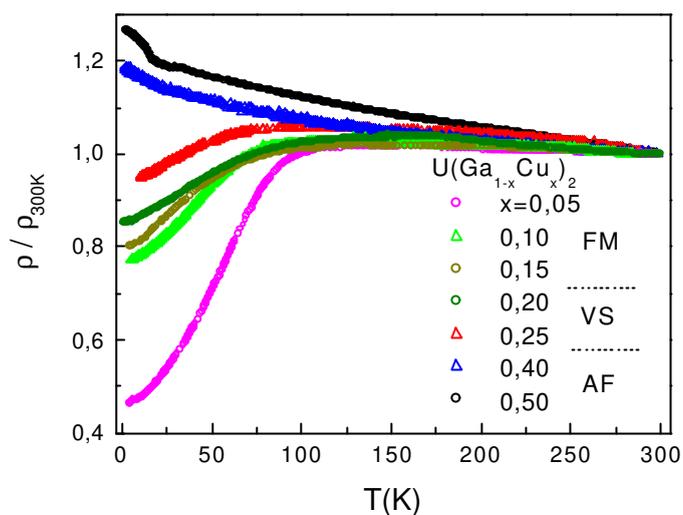


Figura 3.17- Resistividade normalizada em função da temperatura para amostras com M=Cu.

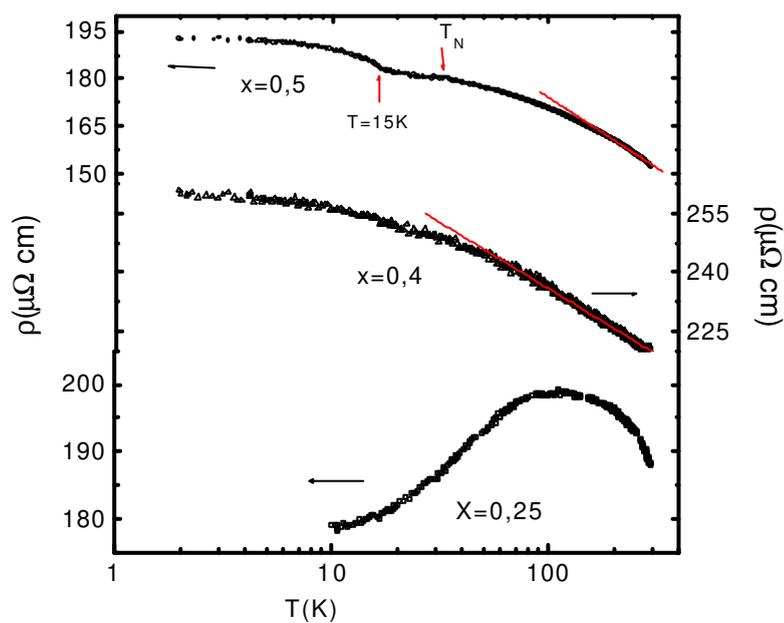


Figura 3.18- Resistividade vs $\ln T$ para $x=0,25, 0,40$ e $0,50$. A linha contínua mostra um ajuste linear em $T > 55K$ e $T > 150K$ para $x=0,4$ e $0,5$, respectivamente.

3.2 – Sistema $(U_{1-x}La_x)Ga_2$

3.2.1 - Difração de Raios-X

Também realizamos medidas difração de raios-X em toda a série $(U,Lu)Ga_2$. Os respectivos difratogramas foram indexados usando a estrutura hexagonal, conforme mostra a Figura 3.19.

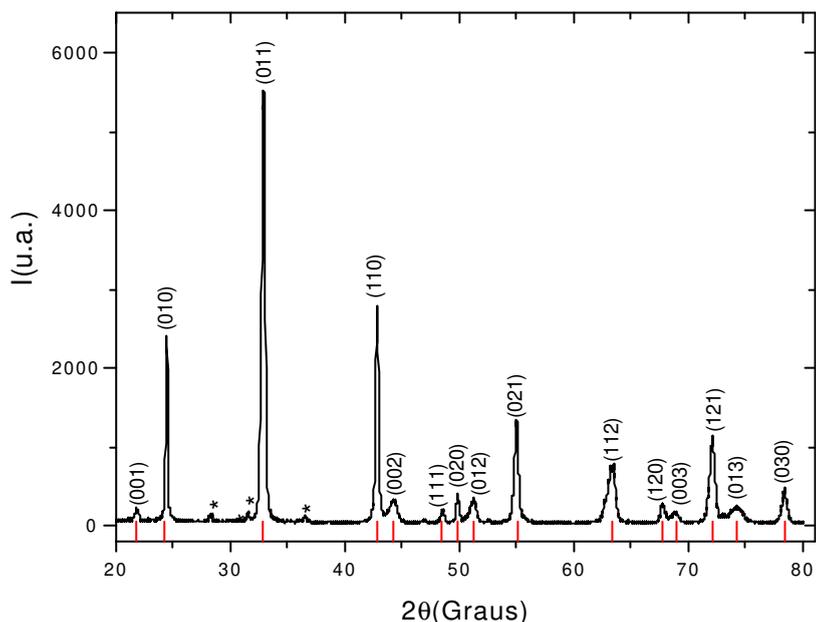


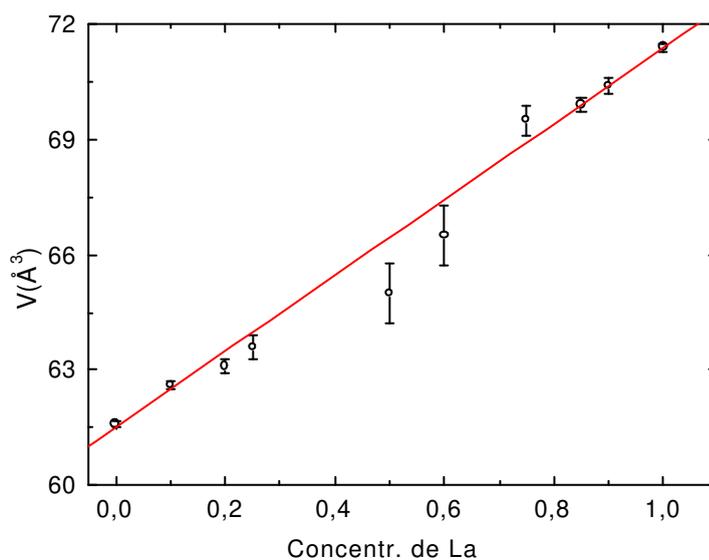
Figura 3.19- Difratograma de raios-X da amostra $U_{0,8}La_{0,2}Ga_2$. As linhas vermelhas representam uma simulação com a estrutura hexagonal. (*) picos associados a outras fases.

Com a análise dos difratogramas de raios-X obtivemos os parâmetros de rede de toda a série $(U,Lu)Ga_2$, que estão listados na Tabela 3.4.

No caso da diluição com La observa-se um aumento linear no volume da célula unitária com concentração de lantânio, conforme mostra a Figura 3.20 .

Tabela 3.4 Parâmetros de rede e volume da célula unitária da série de amostras (U,L_x)Ga₂.

U _{1-x} La _x Ga ₂	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
x=0	4.206(4)	4.018(1)	61.6(1)
0.10	4,221(4)	4.0589(1)	62,6(1)
0.20	4,223(6)	4,089(1)	63,1(2)
0.25	4,232(8)	4,101(1)	63,6(3)
0.50	4,255(23)	4,145(2)	65,0(8)
0.60	4,265(34)	4,223(4)	66,5(8)
0.75	4,288(11)	4,367(1)	69,5(4)
0.85	4,296(6)	4,370(1)	69,9(2)
0.90	4,303(5)	4,390(1)	70,4(2)
1	4,315(4)	4,430(1)	71,4(1)

Figura 3.20- Variação do volume da célula unitária para a série (U,L_x)Ga₂, com dV/V=16% e dependência linear (V(x)=61,54+9,84x).

3.2.1 – Medidas de Magnetização

Realizamos também medidas de magnetização nas amostras da série (U_{1-x}La_x)Ga₂. Nesta série utilizamos a substituição química no sítio do urânio ao invés do Ga. As curvas de

magnetização em função da temperatura para $x=0,1, 0,2, 0,25, 0,5, 0,6, 0,75$ e $0,85$ são apresentadas na Figura 3.21 e, no detalhe, apresentamos a derivada da magnetização para a concentração $x=0,85$. Para as amostras ferromagnéticas, o mínimo na derivada define T_c .

Observamos que a temperatura de ordenamento decresce fortemente com o aumento da concentração de La, conforme mostra a Figura 3.22, até $x=0,85$. Já apartir de $x=0,9$ a transição não é mais observada. Comportamento semelhante foi obtido por V. Sechosvsky, et. al.^[6], que estudaram a substituição química de U por Y. Neste caso a transição some para concentrações acima de 50% de Y.

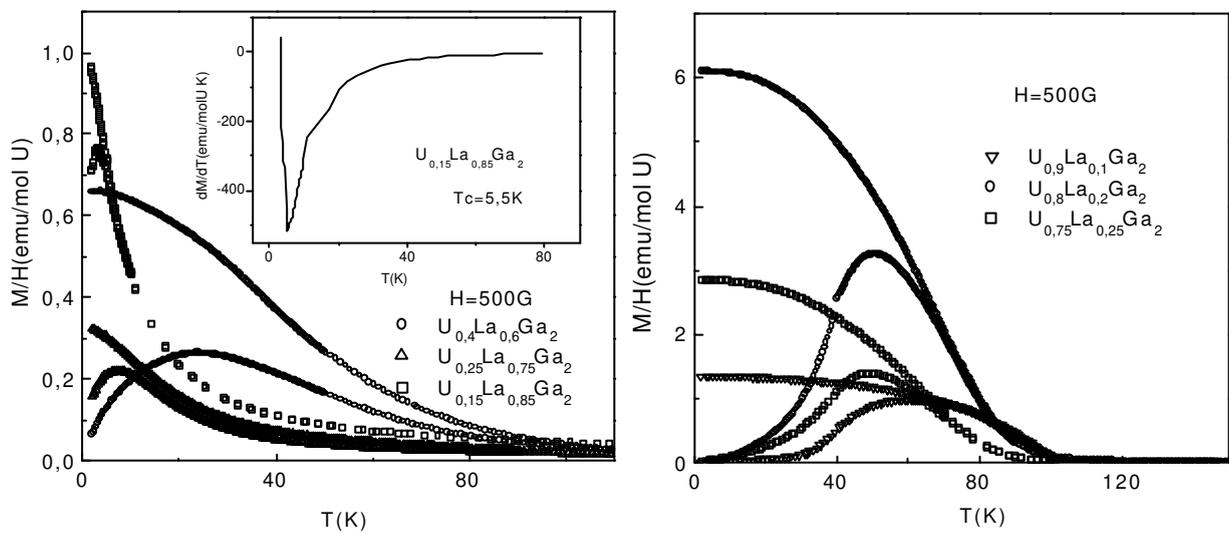


Figura 3.21- Curvas de magnetização (ZFC e FC) em função da temperatura para amostras da série $(U,Lu)Ga_2$. No detalhe dM/dT para amostra com $x=0,85$.

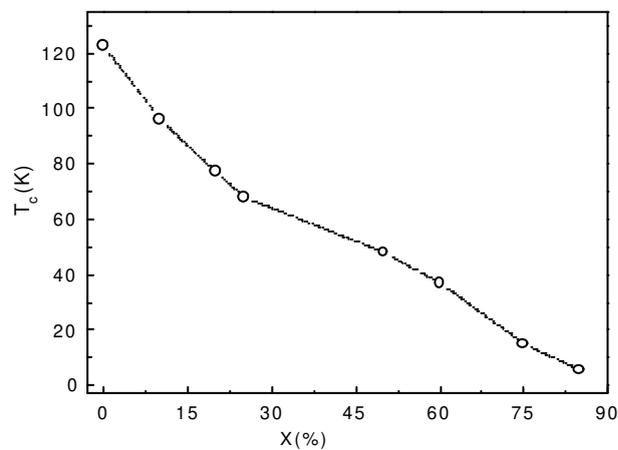


Figura 3.22- Comportamento de T_c em função da concentração de La para toda a série de amostras.

Utilizando as curvas de magnetização para $T > T_c$ realizamos um ajuste usando a lei de Curie-Weiss modificada (equação (1.37)) e, através deste, obtivemos uma estimativa do momento magnético efetivo do U e da temperatura de Curie para as amostras desta série. Estes resultados são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5- Momento efetivo, temperatura de Curie e χ_0 para as amostras da série (U,La)Ga₂.

U _{1-x} La _x Ga ₂	$\mu_{ef}(\mu_B)$	$\theta_p(K)$	$\chi_0(10^{-4} \text{ emu/mol})$
x=0	3,4	126	9,0
0,10	3,0	97	0,3
0,20	2,9	84	9,9
0,25	2,7	63	-0,5
0,50	2,6	56	24,8
0,60	2,4	30	2,5
0,75	2,6	37	24,2
0,85	2,5	23	17,2

A tabela mostra uma redução significativa do momento efetivo que, partindo de $3,4\mu_B$ (próximo ao valor atribuído ao íon livre), chega a valores como $2,4\mu_B$. No entanto χ_0 varia significativamente e indica que eventualmente outros efeitos (por exemplo campo cristalino) podem estar influenciando na determinação do μ_{ef} . De qualquer forma pode-se notar uma redução significativa do momento efetivo do U à medida que introduzimos La.

3.2.3 – Medidas de Calorimetria

Realizamos ainda medidas de calor específico em função da temperatura ($2K \leq T \leq 30K$) na série (U,La)Ga₂, para algumas concentrações de La. Este resultado é mostrado na Figura 3.23. No detalhe apresentamos C/T vs T^2 e os respectivos ajustes usando a equação (1.16) (linhas contínuas).

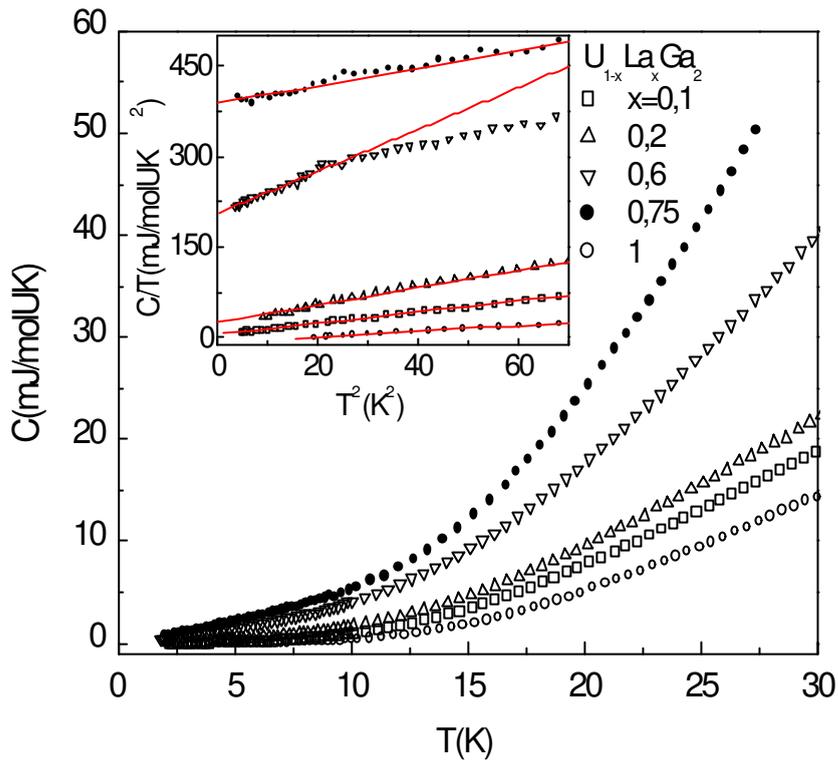


Figura 3.23- Calor específico em função da temperatura para $x=0,1, 0,2, 0,6, 0,75$ e 1 . No detalhe, curvas de C/T vs T^2 e ajuste usando a equação 1.30.

Os parâmetros obtidos com ajuste das curvas de calor específico mostrados na Figura 3.23 estão apresentados na Tabela 3.6

Tabela 3.6- Coeficiente eletrônico e temperatura de Debye para $U_{1-x}La_xGa_2$ com $x=0, 1, 0,2, 0,6, 0,75$ e 1 . os erros estimados para γ e θ_D são: $\sigma_\gamma \pm 5(mJ/molK^2)$ e $\sigma_{\theta_D} \pm 10(K)$. (*) Dados obtidos de Fujimaki, et. al.^[49]

$U_{1-x}La_xGa_2$	$\gamma(mJ/molUK^2)$	$\theta_D(K)$
$x=0$	8	205
0,10	6	128
0,20	26	111
0,60	208	83
0,75	389	110
1	4*	360*

Analisando estes dados, podemos notar que a substituição química de U por La mostra uma diminuição do θ_D até 83K em $x=0,6$ e subsequente aumento para 360K em $x=1$. Já γ (em mJ/molUK^2) aumenta bastante, chegando a atingir 388mJ/molUK^2 em $x=0,75$, que já é um valor característico de sistemas tipo férmion pesado. Como o valor de γ foi obtido considerando-se apenas a contribuição de elétrons e fônons, em baixas temperaturas, é possível que haja outras contribuições influenciando neste valor. Desta forma é necessário verificar a existência de outras contribuições, como por exemplo, campo cristalino e efeito Kondo. Isto pode ser feito analisando-se o calor específico magnético (C_{mag}).

Em geral é comum obter C_{mag} subtraindo o calor específico de um composto de referência que possui características bem próximas ao composto em estudo. Ou seja, nesta aproximação é considerado que o calor específico eletrônico e de fônons é o mesmo. Neste caso utilizamos o composto LaGa_2 como referência. Na Figura 3.24 apresentamos C_{mag} para a amostra com $x=0,75$, obtido através da subtração $C_{x=0,75}-C_{\text{ref}}$, e nesta podemos observar um pico ao redor de 17K. A curva em azul representa uma simulação considerando o pico em C_{mag} como sendo devido ao efeito de campo cristalino ($\Delta_1=43\text{K}$), porém este ajuste não se mostrou satisfatório. Na curva verde consideramos C_{mag} como sendo a soma de efeito Kondo ($T_k=32\text{K}$) e Campo Cristalino ($\Delta_1=40\text{K}$) e esta simulação mostrou concordância razoável com os dados experimentais. Porém, analisado C_{mag}/T vs T , Figura 3.25, observa-se que esta simulação também não é satisfatória.

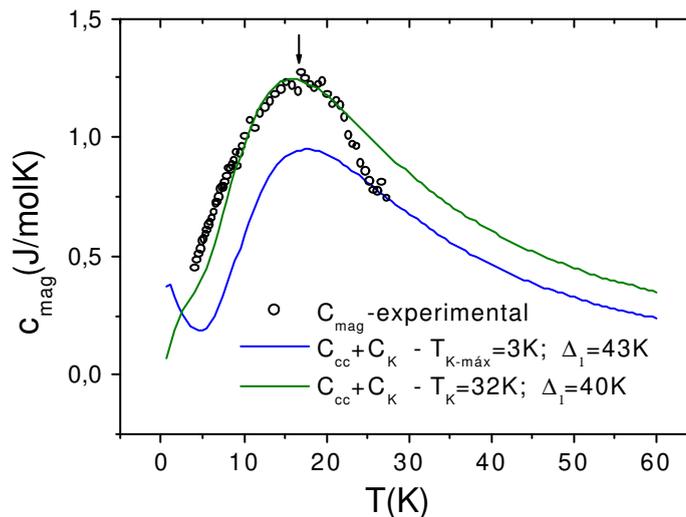


Figura 3.24- C_{mag} vs T para $x=0,75$. As curvas contínuas representam uma simulação considerando o pico em C_{mag} como sendo: CC – curva em azul; C C + Kondo – curva em verde.

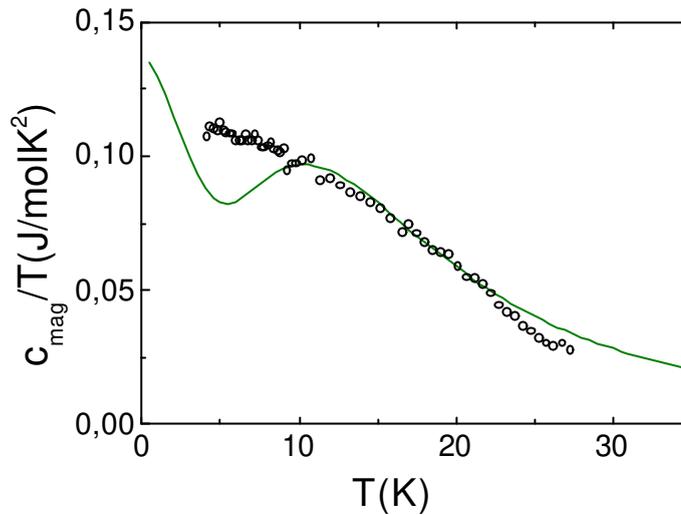


Figura 3.25- C_{mag}/T vs T para $x=0,75$. A curva contínua representa uma simulação considerando efeitos de C_C e Kondo.

Em vista disto, realizamos ainda uma simulação do calor específico total, utilizando os seguintes parâmetros: $\gamma=364\text{mJ/molUK}^2$; $\theta_D=228\text{K}$; $T_K=0,3\text{K}$ e $\Delta_1=100\text{K}$. Estes dados estão apresentados na Figura 3.26, onde podemos observar que esta simulação se ajustou razoavelmente bem ao dados experimentais mesmo na curva de C/T vs T (mostrada no detalhe). Próximo a 20K observa-se uma pequena discrepância dos dados simulados em relação ao experimental, que pode ser a contribuição decorrente do ordenamento magnético que, nesta amostra, é em aproximadamente 14K .

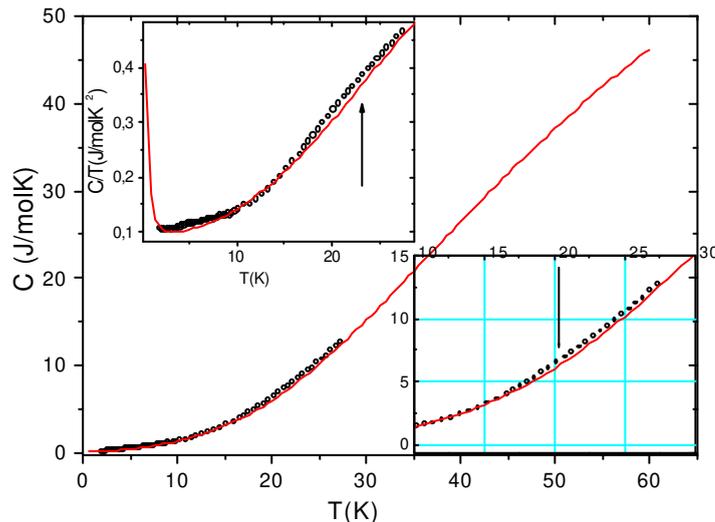


Figura 3.26- C_{total} vs T para $x=0,75$ e no detalhe C/T vs T . As curvas em vermelho representam uma simulação com $\gamma=364\text{mJ/molUK}^2$; $\theta_D=228\text{K}$; $T_K=0,3\text{K}$ e $\Delta_1=100\text{K}$.

Realizamos também um estudo semelhante nas amostras com menores concentrações de La e também nestas não foi possível inferir qual a contribuição Kondo e de CC em baixas temperaturas. Assim, a análise destes resultados fica complicada já que não há maneira de separar as contribuições. Em princípio, o efeito Kondo não deve ser significativo (T_K muito baixa) pois isso poderia ser verificado em gráficos de C/T (onde esta contribuição aumenta em baixas temperaturas). Por outro lado o Campo Cristalino fornece boa concordância somente para $\Delta \geq 100K$. De fato, Radwanski e Kin-Ngan^[22] realizaram cálculos da contribuição de CC para UGa_2 (considerando U^{3+}) e obtiveram $\Delta_1=102K$. Desta forma acreditamos que os altos valores de γ , obtidos nas amostras desta série, podem ser devido a uma mudança na densidade de estados. Isso nos leva a concluir que a redução no momento efetivo reflete uma delocalização dos momentos magnéticos decorrente de uma maior hibridização dos elétrons 5f com os elétrons de condução. A Figura 3.27 mostra o comportamento de γ e μ_{ef} ao longo da série.

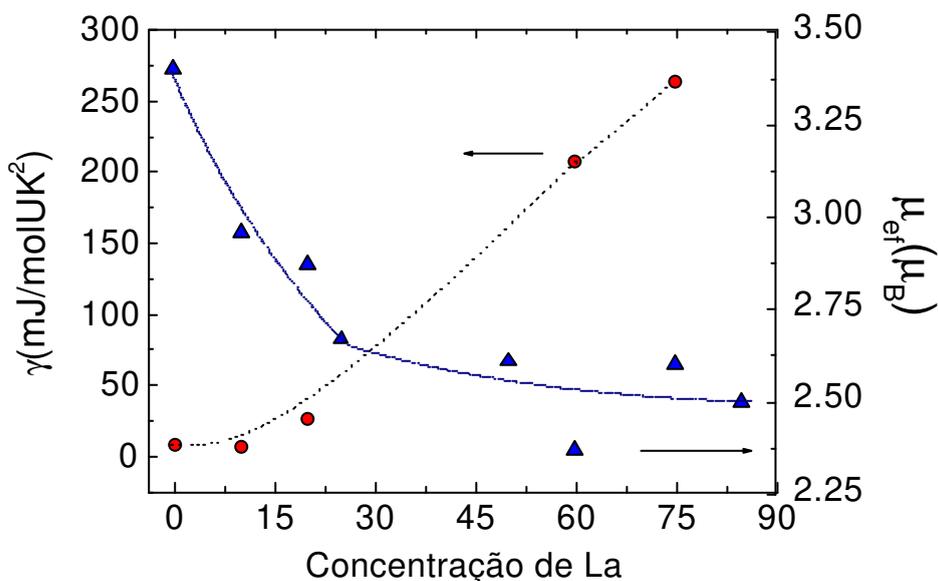


Figura 3.27- Comportamento de γ e μ_{ef} ao longo da série $(U,L)Ga_2$.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No capítulo anterior apresentamos e discutimos os resultados obtidos pela substituição química nas propriedades magnéticas, térmicas e de transporte do composto UGa_2 , neste capítulo destacaremos algumas conclusões.

A análise das medidas de raios-X na série $U(Ga,M)_2$ verificamos que a estrutura hexagonal foi obtida em todas as amostras estudadas. No caso da substituição dos átomos de Ga por um outro metal de transição, observou-se um pequeno acréscimo no volume da célula unitária para $M=Al, Ge, Ni, Ag$ e Au . Porém, a substituição por Cu provocou um efeito contrário, ou seja, uma redução no volume. Na realidade, observou-se que o parâmetro a apresenta tendência de aumento para todos os substituintes enquanto que o c , diminui significativamente para o Cu mas permanece essencialmente constante para os demais. Isto é compatível com o decréscimo de T_c verificado, já que o $J_c < 0$ (parâmetro de troca na direção c). Na substituição por Cu verificamos ainda que o volume não varia uniformemente ao longo da série, mas apresenta três patamares distintos. Para os demais elementos substituintes não foi possível obter amostras em concentrações superiores a 20%.

Observamos uma redução na temperatura de ordenamento magnético, sendo que para $M=Cu, Ni$ e Au o decréscimo em T_c foi maior. O momento efetivo (μ_{ef}) também foi reduzido e verificamos esta mesma tendência no momento de saturação (μ_s). A redução no momento efetivo indica um aumento da hibridização dos elétrons $5f$ com a troca parcial do átomos de Ga por outro metal. No caso de Al e Ge , que são próximos ao Ga , as variações em T_c, μ_{ef} e μ_s ocorreram de forma mais suave, se comparado com os outros materiais dopantes.

As medidas de magnetização e calorimetria caracterizam $U(Ga_{0,75}Cu_{0,25})_2$ ou U_2CuGa_3 como sendo um sistema com comportamento tipo de vidro de spin. Este composto está numa posição intermediária dentro do diagrama apresentado na Figura 3.10, sendo que em um extremo temos o composto ferromagnético UGa_2 e no outro temos o composto antiferromagnético $UGaCu$. Desta forma, o comportamento vidro de spin pode ser devido à competição entre interações FM-AF, uma vez que a interação ferromagnética está no plano basal no UGa_2 e a interação antiferromagnética na direção c . Esta última pode ter sido favorecida via interação RKKY, decorrente da redução no parâmetro c .

Com as medidas de calor específico observamos uma variação no coeficiente eletrônico (γ). Para $U(\text{Ga}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})_2$ obtivemos $\gamma \sim 76 \text{ mJ/molK}^2$ mas para $x \geq 0,35$ γ atinge um patamar com valores ainda mais altos ($\gamma \sim 124 \text{ mJ/molK}^2$ em $x=0,4$).

A presença do comportamento linear com $-\ln T$ na resistividade, em altas temperaturas, nas amostras com $M=\text{Cu}$ para as concentrações $x=0,4$ e $0,5$ pode ser devido ao efeito Kondo ou devido a efeitos de flutuação de spin.

Para as amostras com Cu , outros estudos são necessários para esclarecer os resultados da região intermediária de concentrações ($0,2 < x \leq 0,30$). Uma vez que o volume apresenta três patamares, cada um com diferente comportamento magnético (FM, VS, AF) e ainda, devido à existência da fase 213 em compostos similares ($U_2\text{XSi}_3$ ^[50] e $U_2\text{TGa}_3$ ^[51]), acreditamos que haja a formação do composto $U_2\text{CuGa}_3$. No entanto, certamente será necessário um futuro trabalho de caracterização estrutural da mesma.

Os resultados obtidos para a série $(\text{U,Lu})\text{Ga}_2$ nos permitem tirar algumas conclusões, as quais serão mostradas a seguir.

A análise dos resultados de raios-X mostra que a estrutura hexagonal é obtida para toda a série e que a simetria local não é alterada com a substituição de U por Lu. Observamos um aumento linear significativo no volume da célula unitária, com o acréscimo da concentração de Lu.

Com as medidas de magnetização verificamos uma grande redução na temperatura de ordenamento magnético. Para a concentração $x=0,90$ o ordenamento desaparece, enquanto que na substituição por Y (reportado na literatura^[6]) a concentração crítica para ordenamento magnético é aproximadamente 50%. No entanto, neste caso, o volume praticamente não varia.

As medidas de calor específico mostraram que a substituição de U por Lu (até $x=0,75$) provoca um grande aumento no coeficiente eletrônico, o que possivelmente indica uma mudança na densidade de estados.

O momento efetivo também é reduzido com o aumento da concentração de Lu, possivelmente porque os momentos magnéticos vão ficando mais delocalizados com a substituição dos elétrons 5f do U por Lu que é não magnético.

Outros estudos podem ainda serem realizados nas amostras desta série, como por exemplo o estudo do comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura.

Como resultado deste trabalho, mostramos que substituição química é uma ferramenta bastante útil pois nos permite promover mudanças de forma controlada no volume da célula unitária. Esta, por sua vez, promove alterações no produto ' η ', conseqüentemente alterando as características macroscópicas do composto estudado.

Como perspectiva de novos trabalhos, pretendemos realizar estudos similares em outros compostos de U e Yb na tentativa de entender melhor os mecanismos de interação existentes em sistemas baseados nestes tipos de materiais. Pretendemos ainda realizar um estudo do efeito magneto calórico em UGa₂, considerando que este composto apresenta transição ferromagnética em temperaturas relativamente altas, acompanhada de transição estrutural, que são características necessárias para a existência do referido efeito.

REFERÊNCIAS

-
- [1] D. P. Rojas, L. P. Cardoso, A. A. Coelho and F. G. Gandra., Phys. Rev. B, 63, 165114 (2001).
- [2] A. N. Medina, M. A. Hayashi, L. P. Cardoso, S. Gama and F. G. Gandra, Phys. Rev. B 57, 5900 (1998).
- [3] M. Lavagna, C. Lacroix and M. Cyrot, Phys. Letters, n^o. 4, 90A, 210 (1982).
- [4] A. V. Kolomiets, L. Havela, V. Sechovsky, P. Javorsky, J. Kamarad, N. Sato and T. D. Cuong, Physica B, 259-261, 238(1999).
- [5] A. V. Andreev, K. P. Belov, A. V. Deriagin, R. Z. Levitin and A. Menovsky, J. de Physique, C4, 82 (1979).
- [6] V. Sechovsky, L. Havela and P. Svoboda, J. Less-Common Metals, 121, 163 (1986).
- [7] P. E. Markin, N. V. Baranov and E. V. Sinitsyn, Physica B, 168, 197 (1991).
- [8] A. J. Dekker, "Solid State Physics", Prentice-Hall, 2^a ed. (1958).
- [9] F. Reif, "Statistical and Thermal Physics", MacGraw-Hill, 1^a ed. (1965).
- [10] Y. S. Touloukian, E. H. Buyco, "Ther. Prop. of Mat." Vol 4, Prudence Res. Found. (1970).
- [11] J. M. Ziman, "Electrons and Phonons", Oxford University, 1^a ed. (1960).
- [12] J. M. Ziman, "Principle of the Theory of Solids", Cambridge University (1972).
- [13] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Wiley&Sons, 3^a ed. (1966).
- [14] M. B. Brodsky, Rep. Prog. Phys., n^o. 10, 41, 1561 (1978).
- [15] F. Borsa, V. Tognetti, "Magnetic properties of matter", World Scientific, 1^a ed. (1988)
- [16] K. W. H. Stevens, Proc. Phy. Soc A65, 346 (1952).
- [17] R. Elliott, K. W. H. Stevens, Proc. Phy. Soc A218, 553 (1953).
- [18] K. R. Lea, J. M. Leask and W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962)
- [19] E. Segal and W. E. Wallace, J. Solid State Chemistry 2, 347(1970)
- [20] J. J. Sakurai, "Modern Quantum Mechanics", Addison-Wesley Company (1994).
- [21] M. Richter, M. Divis, J. Forstreuter, K. Koepernik, L. Steinbeck, H. Eschring, Physica B, 230-232, 519(1997).
- [22] R. J. Radwanski and N. H. Kim-Ngan, J. of All. And Comp., 219, 260 (1995).
- [23] J. Kondo, Progress of Theoretical Phys., 32, 37 (1964).
- [24] J. Kondo, Solid State Physics., 23, 183(1969).
- [25] B. Coqblin, J. R. Schrieffer, Physical Review 185, 847 (1969).
- [26] D. Cornut, B. Coqblin, Physical Review B 5, 4541 (1972).
- [27] V. T. Rajan, Phys. Rev. Letters 51, 308 (1983).
- [28] A. C. Hewson, "The Kondo Problem to Heavy Fermions", Cambridge University, 2^a ed. (1993).
- [29] P. W. Anderson, Phys. Rev., 124, 41(1961).
- [30] M. A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev., 96, 99(1954).
- [31] T. Kasuya, Progress of Theoretical Phys., 16, 45(1956).
- [32] K. Yosida, Physical Review, 106, 893(1961).
- [33] A. Medina Neto, Tese de Doutorado - IFGW/UNICAMP, (1998).
- [34] S. Doniach, Physica B, 91, 231 (1977).
- [35] J. G. Sereni, J. P. Kappler, J. Phys.: Condens. Matter 6, 4771 (1994).
- [36] J. R. Iglesias, C. Lacroix, B. Coqblin, , Physical Review B, 56, 11820 (1997).
- [37] B. D. Josephson, Physics Letters 1, 251 (1962).
- [38] B. D. Josephson, Advanced Physics, v. 14, 419 (1965)
- [39] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, Am. Society for Metals, (1986).
- [40] E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow, "Ferromagnetic Materials", North-Holland, (1988).
- [41] M. Divis, M. Richter, H. Eschrig and L. Steinbeck, Phys. Rev. B, 53, N^o 15, 9658(1996).
- [42] B. Barbara, J. de Physique, 34, 1039 (1973).

-
- [43] A. Huxley, I. Sheikin and D. Braithwaite, *Physica B* 284, 1277 (2000).
- [44] P. Boulet, M. Potel, G. André, P. Rogl and H. Noel, *J. Alloys and Compounds* 283, 41 (1999).
- [45] V. H. Tran and R. Troc, *J. of Magn. and Magnetic Materials*, 86, 231(1990).
- [46] J. A. Mydosh, *J. of Magn. And Magnetic Materials*, 157, 606(1996).
- [47] D. X. Li, S. Nimori, Y. Shiokawa, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Onuki, *Solid State Communications*, 120, 227 (2001).
- [48] V. H. Tran and R. Troc, *Int. J. of Mod. Phys. B7, Parte 2*, 850 (1993).
- [49] Y. Fujimaki, K. Satoh and Y. Onuki, *J. of The Phys. Soc. of Japan*, 61, 395(1992).
- [50] D. X. Li, Y. Shiokawa, Y. Homma, A. Uesawa, A. Donni, T. Suzuki, Y. Haga, E. Yamamoto, T. Honma and Y. Onuki, *Phys. Rev. B* 57, 7434 (1998)
- [51] V. H. Tran, F. Steglich and G. André, *Phys. Rev. B* 65, 134401 (2002).