



Ricardo Donizeth dos Reis

# Efeitos da hibridização $(4f, 5f)/(5d, 6d)$ no magnetismo de compostos intermetálicos

Campinas

2015





Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Ricardo Donizeth do Reis

**Efeitos da hibridização  $(4f, 5f)/(5d, 6d)$  no magnetismo de compostos intermetálicos**

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Narcizo Marques de Souza Neto

Coorientador: Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida por Ricardo Donizeth dos Reis e orientada pelo Prof. Dr. Narcizo Marques de Souza Neto.

A handwritten signature in blue ink, likely belonging to the author or a representative of the institution, is placed below the text.

Campinas

2015

---

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin  
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

R277e Reis, Ricardo Donizeth dos, 1987-  
Efeitos da hibridização (4f/5f)/(5d,6d) no magnetismo de compostos intermetálicos / Ricardo Donizeth dos Reis. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Narcizo Marques de Souza Neto.  
Coorientador: Flávio César Guimarães Gandra.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Hibridização. 2. Magnetismo. 3. Pressão alta (Ciência). I. Souza Neto, Narcizo Marques. II. Gandra, Flávio César Guimarães, 1954-. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Effects of (4f/5f)/(5d,6d) hybridization on the magnetism of intermetallic compounds

**Palavras-chave em inglês:**

Hybridization

Magnetism

High pressure (Science)

**Área de concentração:** Física

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:**

Narcizo Marques de Souza Neto [Orientador]

Altair Soria Pereira

Leticie Mendonça Ferreira

Eduardo Granado Monteiro da Silva

Abner de Siervo

**Data de defesa:** 20-02-2015

**Programa de Pós-Graduação:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **RICARDO DONIZETH DOS REIS – RA: 046175** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 20/02/2015.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Narcizo Marques de Souza Neto - LNLS  
Orientador do Candidato

Prof. Dr. Altair Soria Pereira – EE/UFRGS

Profa. Dra. Leticie Mendonça Ferreira – CCNH/UFABC

Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva – DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Abner de Siervo - DFA/IFGW/UNICAMP



# Resumo

Os resultados apresentados nesta tese mostram a potencialidade do uso das técnicas de espectroscopia de absorção de raio X no estudo das hibridizações  $(4f, 5f)/(5d, 6d)$  em compostos intermetálicos ajudando no entendimento de diversos fenômenos físicos.

Na primeira parte do trabalho utilizamos as técnicas de espectroscopia para estudar o comportamento da valência e do magnetismo no composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  quando submetido à pressão. Ao contrário do previamente reportado na literatura nossos resultados mostram que o composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ , encontra-se nas vizinhanças de um ponto crítico quântico de flutuação de valência, e a valência do íon de Eu, que é de 2.2 em pressão ambiente, aumenta com o incremento da pressão se tornando 3+ para pressões maiores do que 15 GPa. A mudança de valência diminuiu o número de íons magnéticos da amostra o que provoca um colapso do seu momento magnético. Nossos dados suportados por cálculos de densidade de estados eletrônicos mostram que o processo de transição de valência ocorre com uma transferência de carga entre os níveis  $4f$  e  $5d$  do Európio, acompanhado de uma maior localização dos orbitais  $5d$  do Eu, fazendo com que as cargas inicialmente compartilhadas pelos íons de Eu/Pt/Si se localizem no orbital  $5d$  do Eu.

Na segunda parte desta tese nós mostramos, até nosso conhecimento, os primeiros resultados de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) nas bordas  $L_{2,3}$  do Urânio. Foram estudados os compostos de  $\text{UM}_2$  ( $M=\text{Ga}, \text{Ge}$ ) e  $\text{UX}$  ( $X=\text{Te}, \text{Se}$ ) para os quais foi observada uma gigante contribuição quadrupolar nos espectros de dicroísmo na borda  $L_3$ . Descrevemos uma metodologia associando a técnica de dicroísmo circular magnético com simulações da estrutura eletrônica usando teoria do funcional densidade (DFT), para estudar o grau de hibridização entre os orbitais  $5f-6d$  e obter informações a respeito do caráter itinerante/localizado do magnetismo de cada um dos compostos.

Por fim, a seletividade ao elemento químico da técnica de XMCD foi aplicada no estudo do magnetismo dos compostos de  $\text{UCu}_2\text{Si}_2$  e  $\text{UMn}_2\text{Si}_2$ . A partir dos espectros de XMCD nas bordas  $L_3$  do Urânio e K do Cu e do Mn, mostramos que ao contrário

---

do previamente reportado na literatura, tanto o Urânio como os metais  $3d$  nesses materiais apresentam um momento magnético não nulo e que as hibridizações entre os níveis  $5f$  e  $3d$  regulam as propriedades magnéticas nestes dois materiais. Além disso, mostramos que no composto  $UCu_2Si_2$  o momento magnético do íon de Urânio oriundo dos níveis  $5f$  (contribuição quadrupolar do XMCD) é antiparalelo ao momento dos níveis  $6d$  (contribuição dipolar do XMCD).

# Abstract

The results reported in this thesis show the potential for the use of X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) technique on the study of  $(4f,5f)/(5d,6d)$  hybridization in intermetallic compounds aiding the understanding of many physical phenomena.

On the first part of this thesis, in order to probe the changes in the valence state and magnetic properties of  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  compound under extreme pressure, x-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) and x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) were carried out. The XANES spectrum exhibits a strong dependence with temperature and pressure. Contrary to previous reports, Eu was found to change the valence with the increase of the pressure from divalent to the trivalent state. The change in valence reduced the number of magnetic ions of the sample which causes a collapse of its magnetic moment. Density functional theory has been applied to give insight into the pressure-induced changes in Eu valence and the magnetic ordering on this compound.

In the second part of this thesis we show, to the best of our knowledge, the first results of magnetic circular dichroism in Uranium  $L_{2,3}$  edges. A giant quadrupolar contribution was observed in U- $L_{2,3}$  edges x-ray magnetic circular dichroism of a few representative Uranium compounds ( $\text{UGa}_2$ ,  $\text{UGe}_2$ ,  $\text{UTe}$  and  $\text{Use}$ ). We support the spectroscopic data with density functional theory to assess the degree of  $5f$ - $6d$  electronic hybridization and the degree of itineracy/localization of  $5f$  electrons in each of the compounds.

Finally, we use the element and orbital selectivity of XANES and XMCD measurements combined on U- $L_3$  and Cu and Mn K absorption edges to probe the electronic and magnetic properties of the  $\text{UMn}_2\text{Si}_2$  and  $\text{UCu}_2\text{Si}_2$  compounds. Our results show that both Uranium and  $3d$  elements present magnetic moment and therefore the  $5f/3d$  hybridization regulates the magnetic properties on these compounds. Furthermore, we show for  $\text{UCu}_2\text{Si}_2$  compound the alignment of the magnetic moments of Uranium  $5f$  and  $6d$  orbitals is antiparallel.



# Sumário

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
<b>I. Teoria e Métodos</b>	<b>11</b>
<b>2. Magnetismo</b>	<b>13</b>
2.1. Magnetismo em sólidos . . . . .	13
2.2. Terras Raras . . . . .	19
2.3. Interação de troca . . . . .	21
2.3.1. Interação RKKY . . . . .	22
2.4. Magnetismo Localizado x Itinerante . . . . .	23
<b>3. Espectroscopia de Absorção de Raios X</b>	<b>25</b>
3.1. Espectroscopia de Absorção - Uma análise qualitativa . . . . .	26
3.1.1. XANES . . . . .	29
3.1.2. Dicroísmo Circular Magnético de raio X (XMCD) . . . . .	31
3.2. Teoria do XAS . . . . .	35
3.3. Cálculos ab-initio de espectros de absorção . . . . .	42
3.3.1. O FDMNES . . . . .	43
<b>4. Aparato experimental</b>	<b>45</b>
4.1. Preparação das amostras . . . . .	45
4.2. Caracterização Estrutural . . . . .	47
4.3. Medidas de Magnetometria . . . . .	48
4.4. Experimentos sob alta pressão . . . . .	50
4.4.1. Difração de Raio X . . . . .	50
4.4.2. XANES e XMCD . . . . .	52

<b>5. Novas Instrumentações para experimentos sob altas pressões</b>	<b>57</b>
5.1. Medidas de XMCD . . . . .	57
5.2. Medidas de Difração sob pressão . . . . .	60
5.2.1. Estudo da estrutura cristalina do composto $\text{EuGa}_4$ . . . . .	62
<b>II. Uso de altas pressões no estudo de compostos a base de terras raras</b>	<b>65</b>
<b>6. Composto <math>\text{EuPt}_2\text{Si}_2</math></b>	<b>67</b>
6.1. Introdução . . . . .	67
6.2. Mudança de valência com a variação da temperatura . . . . .	69
6.3. Propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas sob pressão física. . .	73
6.4. Simulações por primeiros princípios . . . . .	77
6.5. Conclusões Parciais: $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ . . . . .	80
<b>III. Uso do dicroísmo circular magnético para o estudos de compostos intermetálicos com actinídeos</b>	<b>81</b>
<b>7. Sistemas <math>\text{UM}_2</math> (<math>\text{M}=\text{Ga},\text{Ge}</math>) e <math>\text{UX}</math> (<math>\text{X}=\text{Te},\text{Se}</math>)</b>	<b>83</b>
7.1. Introdução . . . . .	83
7.2. Métodos Experimentais . . . . .	84
7.3. Dicroísmo circular magnético nas bordas $L_{2,3}$ do Urânio . . . . .	86
7.4. Conclusões Parciais: $\text{UM}_2$ ( $\text{M}=\text{Ga},\text{Ge}$ ) e $\text{UX}$ ( $\text{X}=\text{Te},\text{Se}$ ) . . . . .	94
<b>8. Sistema <math>\text{UT}_2\text{Si}_2</math> (<math>\text{T}=\text{Cu},\text{Mn}</math>)</b>	<b>95</b>
8.1. Introdução . . . . .	95
8.2. Métodos experimentais . . . . .	97
8.3. Caracterização magnética como seletividade ao elemento químico . . .	99
8.4. Conclusões Parciais: $\text{UT}_2\text{Si}_2$ ( $\text{T}=\text{Cu},\text{Mn}$ ) . . . . .	105
<b>9. Conclusões Gerais e Perspectivas</b>	<b>107</b>
<b>A. Modelo Muffin-Tin</b>	<b>111</b>

**Referências Bibliográficas**

**117**



---

Para meus pais e irmãos pelo enorme carinho e apoio durante a longa jornada para realização do sonho de concluir este doutorado.



# Agradecimentos

Escrever esta seção de agradecimentos é, sem dúvida, uma tarefa bastante complexa, afinal a realização deste trabalho é a conclusão de um sonho que começou a ser sonhado ainda em minha infância e contou com ajuda direta e indireta de muitas pessoas para que pudesse se tornar realidade. Como teria de passar muito tempo para agradecer a todos que de alguma forma me ajudaram desde que esse sonho começou a ser construído, vou aqui agradecer às pessoas que julgo que irão englobar todas as fases de minha vida e deixo desde já o agradecimento àquelas pessoas que não estarão citadas neste texto, mas que de alguma maneira fizeram parte de minha vida nesses últimos anos.

Primeiramente gostaria de agradecer ao Dr. Narcizo Marques, meu orientador e, portanto, um dos principais responsáveis pela realização desta tese de doutorado, mas que também foi um amigo que me ensinou muito durante os últimos quatro anos.

Não poderia deixar de agradecer ao meu coorientador, o prof. Dr. Flávio Gandra, que sempre esteve presente em minha vida acadêmica e que tenho orgulho de dizer que sempre influenciou positivamente na formação dos meus valores como pesquisador.

Um agradecimento especial à Larissa Sayuri que durante esta tese de doutorado, sempre foi um braço direito/esquerdo para me ajudar em todas as atividades, uma colega de doutorado, uma amiga que depois de tanta convivência, com muitos experimentos, muitos desabafos e lamentações compartilhados e claro muitas risadas, hoje eu posso chamá-la de irmã.

Gostaria de agradecer ao Dr. Flávio Garcia, de forma formal pela ajuda com os experimentos de difração em baixa temperatura. Mas o agradecimento especial é pela amizade que me proporcionou muitas risadas e cervejas durante este doutorado.

Agradeço aos Dr. Gilberto Fabbris e Daniel Haskel pelo auxílio nos experimentos feitos no APS e pela importante ajuda na análise dos resultados desta tese.

Agradeço aos professores Luzeli, Adenilson, Lizandro e Medina pelas discussões e sugestões tão valiosas para este trabalho e também em outros trabalhos que tive a

---

oportunidade de participar.

Agradeço do fundo do coração ao (ex) grupo FAX (Alexei, Jairo, Marcos, Mateus, Junior, Ana, Gustavo, Jackson, Daniela, Francisco e Fred) por todo suporte e apoio a mim dado durante as inúmeras semanas de medidas no LNLS. Sem o apoio de vocês essa tese com certeza não sairia do papel.

Agradeço a todos os membros e ex membros do GML (George, Fábio, Vinícius, André, Alisson, Fran, Julio Bolado, Max, Alexandre, Adelino, Prof. Mansanares, Gustavo e Renata) pelo companheirismo e por sempre me fazerem sentir em casa quando chegava ao laboratório, em especial ao Zeca por toda ajuda na preparação das amostras, medidas de magnetização e muitas outras colaborações que fizemos ao longo do período de pós graduação.

Agradeço aos colegas de Unicamp/LNLS, Zé Renato, Imara, Juliana, Pedro, Doutor Mateus, Gabriel, Sato, Heberton, Priscila, Thales, César, Dahisy, que embora não tenham participado diretamente da execução deste trabalho, tornaram os dias em Campinas muito mais agradáveis.

Um agradecimento especial aos amigos do tempo de graduação, Wellington, Vinícius, Lucas, Ananias e o Weslei (aqui representando todos os estatísticos) pela amizade que construímos que com certeza foi uma das coisas mais importantes deste período na Unicamp.

Sou extremamente grato ao pessoal do vestibular, a todos que convivi nos últimos dez anos (quanto tempo!!!) durante a correção/aplicação de vestibulares, concursos e claro, durante os famosos "CHURRAS". Em especial agradeço ao Ary, Zilda, Cremilda e Rogério por terem me dado a oportunidade de trabalhar com vocês e, principalmente, por serem bem mais do que apenas meu "chefes", serem pessoas que admiro e que considero meus grandes amigos.

Agradeço aos meus grandes amigos(as) de Andradas, Aline, Bruna, Camila, Dimas, Ricardo-3, Lara, Miolo, Fabinho e Verônica por estarem presentes nos (poucos) momentos de descontração na cidade natal e serem parte das minhas melhores histórias.

Às pessoas que moraram comigo durante a pós graduação: Henrique, Stefano e Marcos e Vinícius, muito obrigado mesmo por tornarem os momentos de descanso mais divertidos e prazerosos.

Não poderia deixar de agradecer a minha madrinha e professora de matemática do ensino fundamental e médio, Eunice, aqui representando todos os professores que eu tive, por ter acreditado em meu potencial e me dado a oportunidade de continuar meus

---

estudos em um excelente colégio, além de ter me ajudado a dar os primeiros passos como professor. Sem dúvida eu não teria chegado até aqui sem a sua ajuda.

Agradeço a CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste projeto.

E por fim, mas com certeza os mais importantes agradecimentos, quero agradecer aos meus pais, Afonso e Maria José, meus irmãos, Rafael e Rodrigo, e demais familiares pelo apoio, suporte financeiro e amor incondicional durante esta longa jornada.



# Lista de Figuras

1.1. Dois tipos de estruturas cristalinas (tipo $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ (esquerda) e $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ (direita)) dos compostos com a estequiometria $\text{RT}_2\text{Si}_2$ . . . . .	3
1.2. Diagrama de fase dos compostos $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ e $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ . Adaptados das referências [1] e [2] . . . . .	4
1.3. Evolução do número estimado de artigos científicos com a palavra "diamond anvil cell" nos últimos anos. Número estimado através de busca feita na base de dados Web of science. . . . .	8
2.1. Resumo da dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética $\chi$ para os diferentes tipos de magnetismo e ordenamento tratados nesta seção. Figura extraída da referência [3]. . . . .	18
2.2. Densidade de carga radial para o Gd na configuração $4f^7 5d^1 6s^2$ . Retirada da referência [4]. . . . .	20
2.3. Variação da constante de acoplamento, $J_{RKKY}$ , de um gás de elétrons livres na vizinhança de um momento magnético na origem, $r = 0$ . . . .	23
3.1. Representação do processo de excitação (Efeito fotoelétrico), no qual os raios X são absorvidos por um elétron de caroço que é promovido para a banda de condução e se propaga como um fotoelétron. . . . .	27
3.2. Transmissão do raio X através de uma amostra uniforme. . . . .	27
3.3. (Esquerda) Exemplo de um espectro de absorção (Direita) Relação entre a nomenclatura dada à borda de absorção e o nível eletrônico do elétron de caroço excitado. . . . .	28

---

3.4.	Diferença dos espectros de absorção para criptônio gasoso (A) e para o criptônio absorvido em grafite (B). No primeiro caso o espectro de absorção decresce monotonicamente após a borda. Em (B), devido aos efeitos de interferência da função de onda do fotoelétron criado, com a reflexão dessa função de onda pelos átomos vizinhos, logo após a borda surgem oscilações no espectro de absorção. . . . .	29
3.5.	Comparação entre os regimes de XANES E EXAFS em relação as funções de onda do estado final para a excitação de níveis profundos de uma molécula diatômica em alta energia, representando a região de EXAFS, e em baixa energia representando a região de XANES. As curvas pontilhadas são as funções de onda do fotoelétron emitido. Figura retirada da referência [5] . . . . .	31
3.6.	Representação esquemática do potencial Muffin-Tin . . . . .	38
3.7.	Interpretação física dos termos de G . . . . .	41
3.8.	Formato das matrizes $G_0$ para o cálculo dos espectros de XANES. . . .	42
4.1.	Tratamento térmico utilizado para o crescimentos das amostra de $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ . 47	
4.2.	a) Esquema do Magnetômetro SQUID MPMS-5 (Quantum Design), contendo os seus principais componentes: 1 - Suporte de amostra; 2 - Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hélio; 6 - Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 - Espiras de detecção; 10 - Gabinete do Dewar; 11 - Dewar. ; b) Geometria das bobinas de detecção; c) sinal de resposta do sensor SQUID da posição em função da voltagem de saída. Figura adaptada da referência [6] . . . . .	49
4.3.	Células de pressão de diamante usadas para a realização dos experimentos de XRD no composto de $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ . . . . .	51
4.4.	Esquema da linha de luz 16ID-B do APS utilizada para os experimentos de difração como função da pressão e da temperatura. . . . .	51
4.5.	Difratograma da amostra de $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ na temperatura de 7 K sob pressão de 14 GPa . . . . .	52

---

4.6.	Esquema experimental da linha de luz 4ID-D do APS utilizada para a realização dos experimentos de XANES e XMCD sob pressão na mostra de $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ . . . . .	53
4.7.	Esquema do arranjo de diamantes utilizando um mini diamante colado sobre um diamante totalmente perfurado de um lado e de outro um diamante parcialmente perfurado. Esta configuração diminuiu a atenuação do raio X ao atravessar a célula de pressão. . . . .	54
4.8.	Mini célula de diamantes utilizada para experimentos de XMCD na linha 4ID-D do APS. . . . .	55
5.1.	Foto da montagem experimental para experimentos de dicroísmo circular magnético sob pressão física desenvolvida na linha de luz DXAS. . .	59
5.2.	Sinal de XANES e XMCD como função da pressão física do composto de $\text{GdCo}_2$ como função da pressão aplicada. A pressão com o termo "relax" indica a medida feita após a pressão ser relaxada e mostra que o processo de colapso do magnetismo é reversível neste caso. . . . .	59
5.3.	Visão esquemática da linha de luz XDS do LNLS . . . . .	60
5.4.	Fotos do arranjo experimental para experimentos de XRD sob pressão física desenvolvido para a linha de luz XDS do LNLS . . . . .	61
5.5.	Comparação entre as medidas de difração de raio-X, de uma amostra padrão de $\text{CeO}_2$ em pressão ambiente, e do composto $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ sob pressão física realizadas na linha luz XDS do LNLS e na linha 16BM-D do APS. . . . .	62
5.6.	(Esquerda) Imagem obtida no experimento de difração na CCD Rayonix. (Direita), Difratoograma obtido da integração da figura à esquerda (vermelho) junto com a simulação do difratograma gerada pelo software powder cell (preto). . . . .	63
5.7.	Difratoogramas experimentais e simulados pelo método Rietveld do composto $\text{EuGa}_4$ para diferentes pontos de pressão. . . . .	64
5.8.	Comportamento da razão entre os parâmetros de rede ( $c/a$ ) e do volume da célula unitária como função da pressão obtidos a partir do refinamento Rietveld. . . . .	64

---

6.1. a)(Esquerda) Dependência com a temperatura da resistividade elétrica do composto de $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ para diferentes pressões. O inset mostra em detalhe as pressões de 2.0, 2.5 e 3.0 GPa na região de baixas temperaturas ( $3 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ ) evidenciando o desaparecimento da transição antiferromagnética. (Direita) Comportamento da temperatura de ordenamento como função da pressão. Figura adaptada da referência[7]. . . . .	69
6.2. Magnetização como função da temperatura (Esquerda) e campo magnético (Direita) para o composto de $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ . O Inset mostra a curva do inverso da susceptibilidade magnética, através da qual foi obtido o momento efetivo. . . . .	70
6.3. Espectros de XANES das bordas $L_3$ do Eu e da Pt como função da temperatura do composto $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ . . . . .	71
6.4. Comportamento do volume da célula unitária do composto de $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ como função da temperatura. Embora não ocorram transições estruturais no intervalo de temperatura medido, fica claro que existe uma significativa alteração no volume da célula unitária para temperaturas menores do que 100K. . . . .	72
6.5. Espectros simulados através do programa FDMNES para o composto de $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ com o Európio com as configurações eletrônicas de valência 2+ (vermelho) e 3+ (preto). (Direita) Média ponderada dos espectros com $\text{Eu}^{2+}$ e $\text{Eu}^{3+}$ que reproduzem os dados experimentais, a partir da qual foi estimada a valência do íon de Európio. . . . .	73
6.6. Evolução do volume da célula unitária do composto $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ como função da variação da pressão física. O Inset mostra a variação da razão c/a.(b) Representação esquemática da estrutura cristalina do composto de $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ . . . . .	74
6.7. (Esquerda) Dependência com a pressão dos espectros experimentais de XANES, em 5 K, para o composto $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ . Fica clara a mudança de valência do íon de Európio que é praticamente 2+ a pressão ambiente e que passa a ser 3+ para pressão aplicada de 27GPa. (Direita) Média ponderada dos espectros simulados de $\text{Eu}^{2+}$ e $\text{Eu}^{3+}$ feitos no programa FDMNES usando os parâmetros de rede nas respectivas pressões. A média ponderada irá determinar a evolução na valência do Európio como função da pressão. . . . .	76

---

6.8. Espectros de XMCD da borda $L_3$ do Európio no composto de $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ como função da pressão aplicada, medidos em $T=6$ K com um campo magnético de 4 T aplicado . . . . .	77
6.9. Cálculos <i>ab initio</i> LDA+U da densidade eletrônica dos íons de Eu, Pt e Si. . . . .	79
7.1. Espectros experimentais de XANES (a) e XMCD (b) das bordas $L_{2,3}$ do Urânio no composto de $\text{UGa}_2$ . Em (c) são mostradas as simulações <i>ab initio</i> dos espectros de XMCD. A partir das simulações pode-se interpretar que os espectros experimentais podem ser descritos como uma soma de contribuições dipolares ( <i>6d</i> ) e quadrupolares ( <i>5f</i> ) como discutido no texto. As linhas são guias para os olhos. . . . .	89
7.2. Espectros de XANES e XMCD experimentais das bordas $L_{2,3}$ do Urânio dos compostos UTe em comparação ao nosso composto de referência $\text{UGa}_2$ . Os dados da borda $L_3$ para o composto de UTe foram obtidos no APS e no LNLS, enquanto os dados para a borda $L_2$ foram obtidos apenas no LNLS. A amplitude do sinal de dicroísmo foi normalizada pelo grau de polarização circular em cada experimento. Para permitir uma melhor comparação entre a amplitude do sinal de ambos os compostos, foi também normalizada pela razão da magnetização de saturação de cada composto em relação ao composto de $\text{UGa}_2$ . . . . .	91
7.3. Cálculos LDA+U da densidade de estados dos níveis eletrônicos <i>5f</i> e <i>6d</i> do U e dos ânions <i>4p, 5p</i> para os compostos de UTe (a), USe (b), $\text{UGe}_2$ (c) e $\text{UGa}_2$ (d), onde a energia está relacionada ao nível de Fermi. Em destaque uma visão ampliada dos níveis <i>6d</i> do Urânio e <i>p</i> dos ânions para facilitar a visualização das hibridizações com os níveis <i>5f</i> do Urânio. 92	92
7.4. Espectros de XANES e XMCD experimentais das bordas $L_{2,3}$ do Urânio dos compostos UTe, USe, $\text{UGe}_2$ and $\text{UGa}_2$ . . . . .	93
8.1. Representação esquemática da estrutura cristalina dos compostos $\text{UT}_2\text{Si}_2$ ( $T=\text{Cu, Mn}$ ) . . . . .	95
8.2. Magnitude dos momentos dos átomos de U e Mn no composto de $\text{UMn}_2\text{Si}_2$ como função da temperatura obtidos a partir de experimentos de difração de nêutrons. Figura retirada da referência [8] . . . . .	97

---

8.3. Espectros de XANES (Superior) e XMCD (Inferior) da borda $L_3$ do Urânio para os compostos de $UCu_2Si_2$ e $UMn_2Si_2$ . Em (c) são mostradas as simulações <i>ab initio</i> dos espectros de XMCD. As linhas em cinza são apenas guias para os olhos. . . . .	100
8.4. Simulações <i>ab initio</i> dos espectros de XMCD dos compostos de $UCu_2Si_2$ e $UMn_2Si_2$ . A partir das simulações pode se interpretar que os espectros experimentais podem ser descritos como uma soma de contribuições dipolares ( <i>6d</i> ) e quadrupolares ( <i>5f</i> ), como discutido no texto. . . . .	102
8.5. Densidades de estados dos compostos $UT_2Si_2$ (T=Cu (Superior), Mn (Inferior)). . . . .	103
8.6. XANES e XMCD das bordas K Cu e Mn . . . . .	104

# Lista de Tabelas

2.1. Algumas propriedades dos íons terras raras. . . . .	21
7.1. Propriedades cristalográficas e magnéticas dos compostos UX (X=Te,Se) e UM <sub>2</sub> (M=Ga e Ge) . . . . .	85
8.1. Resumo das propriedades estruturais e magnéticas dos compostos de UCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> e UMn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	98



# 1. Introdução

O estudo do magnetismo pode ser considerado em quase sua totalidade o estudo dos elementos de transição  $f$  e  $d$  e seus compostos. Por apresentarem níveis eletrônicos semi preenchidos e espacialmente bem localizados, os níveis eletrônicos  $d$  e  $f$  reúnem as condições necessárias para o desenvolvimento de momentos magnéticos em um cristal. No entanto, as mesmas propriedades que permitem que os elétrons dos níveis eletrônicos parcialmente preenchidos  $d$  e  $f$  carreguem momentos magnéticos levam também a controvérsias no entendimento da natureza física desses elétrons: os elétrons  $d$  em metais de transição e os elétrons  $f$  em lantanídeos e actinídeos devem ser tratados como itinerantes ou como localizados?

Durante os últimos anos, as propriedades físicas de compostos intermetálicos com terras raras, actinídeos e metais de transição tem sido estudadas intensamente tanto do ponto de vista de aplicação como na visão de pesquisa fundamental.

Pesquisas em compostos intermetálicos com lantanídeos se desenvolveram há cerca de cinco décadas atrás, quando estes elementos puderam finalmente ser separados e utilizados em sua forma pura. Experimentos de difração de nêutrons para elementos lantanídeos puros indicaram, em vários casos, a ocorrência de estruturas magnéticas bastante complexas [9]. Estes dados experimentais conduziram o desenvolvimento de muitos modelos teóricos sobre interações magnéticas nesta classe de materiais. Investigações sistemáticas de compostos de lantanídeos binários e ternários [10] forneceram uma nova gama de resultados interessantes do ponto de vista de aspectos fundamentais do magnetismo como: campo cristalino, interações de troca, acoplamentos magnetoe-lástico e etc.

Já para o caso dos actinídeos, o ponto de partida para o início das investigações pode ser considerado, sem dúvida, a determinação das propriedades ferromagnéticas dos compostos  $UH_3$  e  $UD_3$  [11] e a detecção do estado supercondutor no  $UBe_{12}$  [12].

No decurso das investigações das propriedades físicas de compostos intermetálicos envolvendo terras raras, actinídeos e metais de transição, um número grande de no-

vos efeitos foram descobertos e/ou confirmados. Efeitos como valência mistas, rede Kondo, formação de compostos com alta correlação eletrônica (férmions pesados) e a coexistência de magnetismo e supercondutividade mostraram forte correlação entre as estruturas cristalinas e eletrônicas, mostrando que esses fenômenos físicos dependem fortemente da posição dos elétrons  $4f/5f$  com respeito à energia de Fermi.

A variedade surpreendente de comportamentos magnéticos em compostos intermetálicos com elementos  $4f/5f$  e  $3d/4d/5d$  reflete a complexidade dos mecanismos de interação direta e indireta, mediados pelos elétrons de condução. Estes mecanismos ainda não estão completamente esclarecidos. A técnica de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD), por ser seletiva ao elemento e orbital, oferece a oportunidade de sondar os estados  $d$  e  $f$  e suas hibridizações. Tais estudos de XCMD têm provado ser muito úteis, fornecendo uma nova visão a respeito das propriedades magnéticas de compostos intermetálicos.

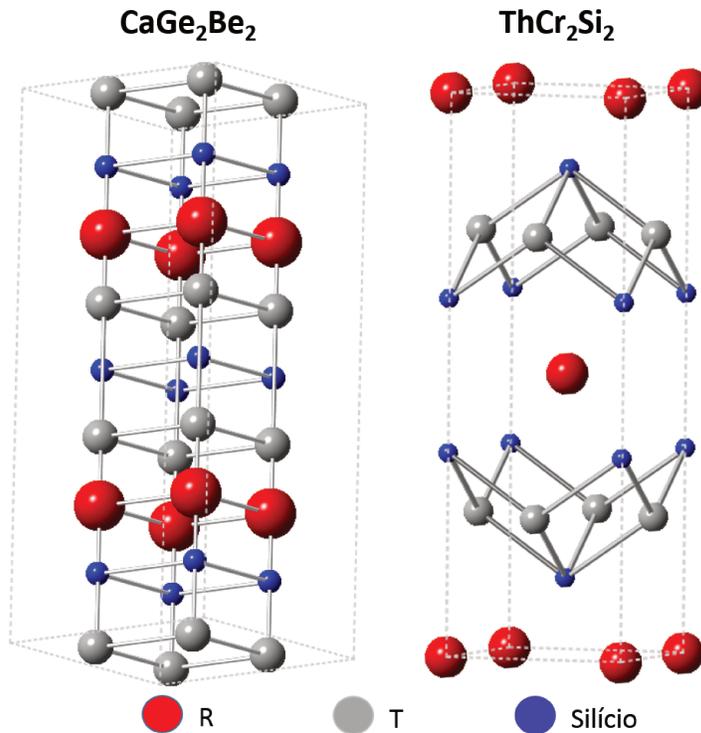
Esta tese de doutorado tem como objetivo principal o estudo do papel da hibridização entre os níveis  $f$  e  $d$  nas propriedades eletrônicas e magnéticas, utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção de raio X, de compostos binários (UX, X=Te e Se; UM<sub>2</sub>, M=Ga e Ge) e ternários (UT<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, T=Cu e Mn) contendo urânio ( $5f$ ), além de se estudar como essas hibridizações se alteram no composto EuPt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> quando submetido a altas pressões.

## Família de compostos 1:2:2 com estrutura tetragonal

Compostos intermetálicos são formados a partir das estabilidades termodinâmicas de certas estruturas cristalinas, mas que em geral não podem ser previstas teoricamente. Os compostos intermetálicos na estequiometria RT<sub>n</sub>X<sub>y</sub>, onde R= terras raras ou actinídeos, T= metais de transição e X = Germânio ou Silício, mostraram ser possíveis as formações das mais diversas estequiometrias (1:n:y) com uma larga gama de estruturas cristalinas. Os compostos com lantanídeos e actinídeos na estequiometria 1:2:2 cristalizam-se particularmente de duas formas: em uma estrutura tetragonal de corpo centrado (Grupo espacial I4/mmm, tipo ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>) ou em uma estrutura tetragonal primitiva (Grupo espacial P4/mmm, tipo CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>). Ambas as estruturas são mostradas na Figura 1.1. Essas estruturas se diferenciam basicamente através da distribuição dos átomos de T e X em torno da terra rara, podendo ser facilmente alteradas através

de diferentes tratamentos térmicos.

Dentre os materiais com esta estrutura, os silicatos  $RT_2Si_2$  pertencem a uma interessante classe de materiais para a qual instabilidades estruturais estão intimamente conectadas com instabilidades eletrônicas e magnéticas. Essas fortes correlações eletrônicas culminam com a formação de uma grande variedade de estados fundamentais para essa série de compostos.



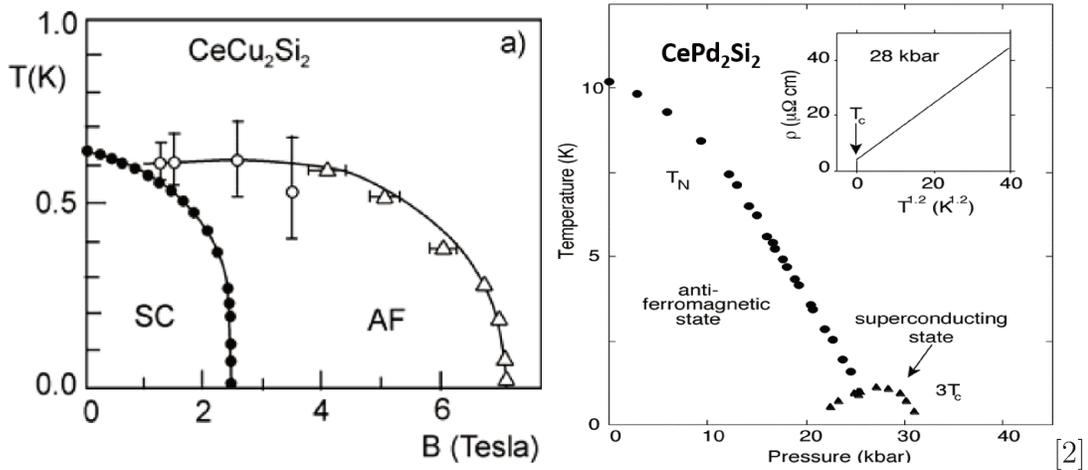
**Figura 1.1.:** Dois tipos de estruturas cristalinas (tipo  $ThCr_2Si_2$  (esquerda) e  $CaBe_2Ge_2$  (direita)) dos compostos com a estequiometria  $RT_2Si_2$ .

Os resultados presentes na literatura mostram que os íons T não carregam momentos nestes compostos, exceto para o caso do íon de Mn, onde nos compostos de  $RMn_2X_2$  (R=lantanídeos e actinídeos; X=Si, Ge), os momentos do íon de Mn se ordenam ferromagneticamente em altas temperaturas, enquanto os íons R apresentam uma enorme variedade de ordenamentos magnéticos [8].

Para alguns compostos  $RT_2X_2$  também é observado uma mudança nas estruturas magnéticas com a variação da temperatura. Esse é o caso dos compostos  $RCO_2X_2$  (R=Pr, Nd, Tb, Dy, Ho; X=Si, Ge), onde os momentos dos íon de terras raras em

baixas temperaturas formam uma estrutura colinear antiferromagnética. Com o aumento da temperatura, a estrutura magnética se altera para uma estrutura modular de longo período. A ocorrência de fases incomensuráveis é devido à competição entre a interação indireta de troca RKKY, responsável pelo ordenamento magnético de longo alcance e a anisotropia de campo cristalino que pode promover arranjos dos momentos uniaxialmente [13].

Algumas propriedades não usuais, como a competição entre ordenamento magnético e supercondutividade, foram também encontradas em compostos 1:2:2 como é o caso dos compostos de  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  e  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ . O composto  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  é supercondutor abaixo de 0.5 K, no entanto, o alto valor do calor específico eletrônico  $\gamma$  sugere que este composto seja também um férmion pesado com massa efetiva de aproximadamente  $100m_0$  [14] (Figura 1.2). A aplicação de um campo magnético faz com que o estado supercondutor desapareça e seja induzido um ordenamento antiferromagnético. Já o composto  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  quando submetido à pressão física tem sua temperatura de ordenamento antiferromagnético diminuída até que, para a pressão de 2.6 GPa, sofre uma transição para um estado supercondutor [15](Figura 1.2).



**Figura 1.2.:** Diagrama de fase dos compostos  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  e  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ . Adaptados das referências [1] e [2]

Importantes fenômenos físicos, alguns ainda sem um correto entendimento, são observados na família de compostos 1:2:2 com a presença do íon de Urânio. Dentre os compostos desta série, um deles, o composto de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ , se destaca por apresentar propriedades únicas e extremamente intrigantes. Este composto apresenta comporta-

mento de férmion pesado ( $\gamma = 180mJ/(mol.K^2)$ ), concomitantemente com um momento magnético pequeno de  $0.04 \mu_B$  na temperatura de 0.57 K decorrente de um novo tipo de ordenamento magnético, denominado "*hastatic order*", além de apresentar um comportamento supercondutor abaixo de 1K.

Entre os compostos  $RT_2Si_2$ , aqueles com R= Európio, se destacam por apresentar flutuações de valência. Nestes compostos a valência do íon de Európio (podendo variar entre  $Eu^{2+}$  e  $Eu^{3+}$ ) depende fortemente do volume das células unitárias. O  $EuCu_2Si_2$  foi o primeiro composto desta família reportado por sofrer uma transição de valência induzida por pressão e temperatura [16]. Em seguida os compostos de  $EuPd_2Si_2$  [17],  $EuNi_2Si_2$  [18] e  $EuIr_2Si_2$  [19] foram relatados como possuidores de um estado de valência intermediária. Infelizmente as limitações existentes no passado da faixa de pressão disponível restringiram os estudos de transições eletrônicas e magnéticas induzidas por pressão a relativamente poucos sistemas, que eram em geral realizados por meio de dopagem química de modo a posicioná-los perto de uma instabilidade magnética. Um exemplo disso é o composto  $EuAu_2Si_2$ , onde os momentos magnéticos locais dos íons de Eu bivalentes ordenam antiferromagneticamente abaixo de 6.5 K. Sob pressão física o íon de Európio no composto  $EuAu_2Si_2$  mantém o seu estado magnético bivalente estável até pelo menos 3 GPa [20]. No entanto, a substituição de 80% de Au por Pd no composto  $Eu(Pd_{0.8}Au_{0.2})_2Si_2$ , deixa o íon de Eu ainda divalente, porém posicionado muito perto de uma instabilidade magnética. Prova disto é dada pelo fato de que seu magnetismo sofre uma queda abrupta sob a pressão de apenas 3 GPa, e a valência média do íon de Eu é alterada para 2.2 segundo experimentos de espectroscopia Mossbauer [21]. A extensão significativa da faixa de pressão disponível para a realização de experimentos elimina a necessidade de substituições químicas para o estudo de compostos intermetálicos sob pressão, como para o caso do  $Eu(Pd_{0.8}Au_{0.2})_2Si_2$ , evitando assim as modificações nas estruturas eletrônicas inerentes a dopagem química. Experimentos de absorção de raios X (XAS) e dicroísmo circular magnético de raio X (XMCD) podem hoje ser realizados com uma célula de diamante (DAC) para pressões que vão até centenas de GPa, permitindo assim estudos detalhados de transições magnéticas  $\longleftrightarrow$  não magnéticas e modificações de valência em uma ampla variedade de sistemas.

Nesse contexto, o estudo de compostos  $RT_2Si_2$  nos fornece uma oportunidade única para sondar quais são as particularidades presentes nessa estrutura que permitem a existência de tão diferentes estados fundamentais. Neste trabalho nós usaremos a

seletividade ao elemento químico e ao orbital das técnicas de espectroscopia de absorção de raio X (XAS) para melhor entender as propriedades magnéticas dos compostos de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  e  $\text{UT}_2\text{Si}_2$  (T=Cu e Mn)

## O uso de altas pressões : Um pouco de história

As pressões encontradas no universo variam em uma enorme gama, indo desde  $10^{-27}$  GPa no vácuo do espaço intergaláctico até  $10^{62}$  GPa dentro de um buraco negro. Entre esses extremos, temos toda a vida como a conhecemos, a partir de 1 bar no nível do mar e de  $\sim 1$  kbar no fundo do oceano. A pressão no centro da Terra é de aproximadamente 350 GPa. As pressões máximas experimentalmente hoje acessíveis são de centenas de GPa, equivalentes à pressão no centro de uma explosão nuclear.

A importância dos estudos de alta pressão para a nossa compreensão da matéria condensada talvez tenha sido melhor resumido por Percy Williams Bridgman:

*"O estado condensado por excelência, é obviamente apresentado pela matéria sob alta pressão, de modo que, para dizer o mínimo, a nossa compreensão do estado condensado não pode ser considerada satisfatória, até que possamos dar conta do efeito da pressão sobre toda a variedade de fenômenos físicos. - P. W. Bridgman (1935)" [22]*

Os primeiros esforços em alta pressão foram dirigidos aos estudos da compressibilidade dos fluidos, em especial água, a qual por um longo período de tempo se acreditou ser incompressível. A compressibilidade da água foi enfim determinada em 1762 [23]. A dependência com a pressão da resistividade, das propriedades dielétricas e das curvas de fusão também foram estudadas e continuam a ser pontos cruciais para pesquisa sob alta pressão. A contínua busca para se chegar a pressões cada vez maiores sofreu grande impulso motivado na possibilidade de se sintetizar diamantes em altas pressões e temperaturas. O início da história de pesquisa de alta pressão pode ser encontrado com mais detalhes na referência [24].

Até cerca de um século atrás, havia muito poucos pesquisadores que investigavam as propriedades da matéria em alta pressão. No início do século 20, as pressões experimentalmente acessíveis estavam limitadas a alguns milhares de bars. Começando seu trabalho em 1905 na Universidade de Harvard, Percy Williams Bridgman estendeu vastamente o limite superior da pressão experimentalmente acessível através de uma série de brilhantes inovações tecnológicas. Tais inovações renderam a Bridgman em 1946, o

Prêmio Nobel de Física . Até o final de sua carreira, Bridgman foi capaz de chegar a pressões superiores a 100 kbar comprimindo a amostra entre bigornas metálicas.

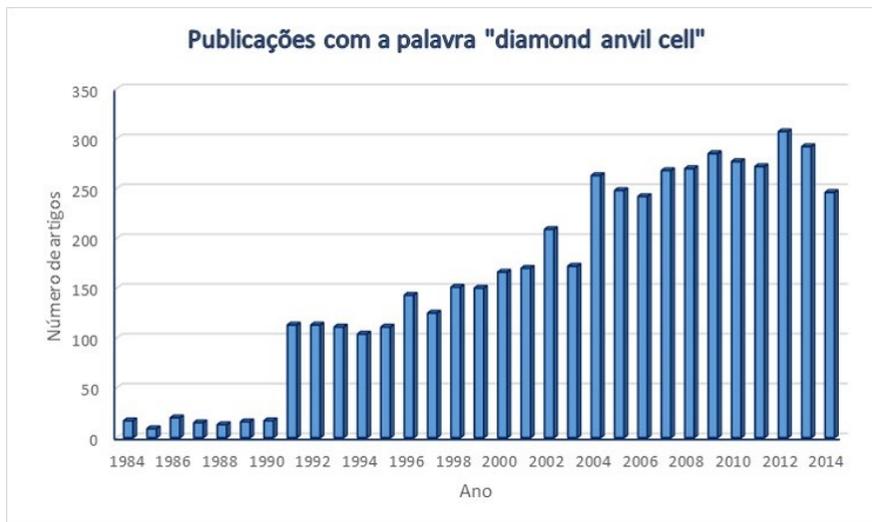
Hoje em dia, é possível alcançar pressão estáticas superiores a 600GPa, que corresponde à pressão duas vezes maior do que a do centro da Terra. O dispositivo que torna isso possível é a célula de bigorna de diamante (denominada DAC, do inglês *diamond anvil cell*), um descendente direto das células de Bridgman. A DAC foi inventada no final da década de 1950 no *National Bureau of Standards (NBS)* por CE Weir, AV Valkenburg, ER Lippencott e PT Bunting [25]. A enorme dureza dos diamantes é o que permite que o DAC possa atingir as pressões extremamente altas, como as mencionadas acima. Uma vez que o diamante é transparente numa ampla faixa do espectro electromagnético, o uso de DAC se mostra particularmente adequada para estudos ópticos, além disso com o desenvolvimento da fluorescência do rubi, este mecanismo passou a ser usado como manômetro em experimentos usando DAC [26], tornando então possível determinar com precisão a pressão no interior do DAC e levar à adoção generalizada da DAC como uma ferramenta experimental.

As DACs oferecem as mais altas pressões estáticas possíveis e têm, por isso, ganho cada vez mais popularidade ao longo dos anos. A Figura 1.3 mostra o número estimado de artigos com o termo "Diamond anvil cell" versus ano, mostrando a importância do estudo de altas pressões no estudo de materiais.

## Compostos à base de Urânio

O Urânio é um elemento químico da família dos actinídeos (materiais com número atômico ( $Z$ ) entre 89 e 103), família esta que apresenta o gradual preenchimento da camada eletrônica  $5f$ , similar à camada  $4f$  dos lantanídeos, como a característica proeminente que governa suas propriedades eletrônicas e magnéticas. Entretanto, a analogia entre actinídeos e lantanídeos não é completa, como iremos discutir nos capítulos seguintes.

Uma das mais significantes propriedades dos actinídeos é a instabilidade do seu núcleo que leva ao surgimento do fenômeno conhecido como radioatividade. Esta é também a razão pela qual somente actinídeos com  $Z \leq 92$  são encontrados naturalmente. Os outros membros do grupo, conhecidos como transurânicos, podem ser preparados na maioria dos casos em pequenas quantidades através de reações nucleares. A ra-



**Figura 1.3.:** Evolução do número estimado de artigos científicos com a palavra "diamond anvil cell" nos últimos anos. Número estimado através de busca feita na base de dados Web of science.

radioatividade aliada ao alto grau de toxicidade nestes materiais restringe as pesquisas experimentais nesta classe de materiais, fazendo com que a maioria dos estudos feitos em actínídeos sejam teóricos. Por outro lado, o Urânio natural é encontrado em grandes quantidades e apresenta baixa radioatividade, podendo assim ser manuseado, desde que com cuidados devidos a sua alta toxicidade, em muitos laboratórios no mundo. Além disso, a sua radioatividade pode ser ainda mais reduzida usando "*depleted U*" que contém apenas pequenas quantidades do isótopo radioativo  $^{235}\text{U}$ .

Os elétrons  $5f$  possuem bandas mais alargadas em relação aos lantanídeos, o que lhes permite participar nas ligações químicas através de uma considerável hibridização dos estados  $5f$  com a banda de valência dos átomos vizinhos. Essa maior delocalização dos elétrons faz com que os actínídeos exibam propriedades físicas e magnéticas extremamente interessantes, que vão desde paramagnetismo de Pauli (geralmente acompanhado por supercondutividade) a partir de flutuações de spin, até a sistemas com alta correlação eletrônica que apresentam ordenamento magnético de longo alcance.

Em compostos à base de Urânio o ordenamento magnético é dependente do espaçamento entre os átomos de Urânio e, em geral, obedece o chamado limite de Hill [27] (distância entre os átomos de urânio  $d_{U-U} = 3.4-3.6\text{Å}$ ). Para  $d_{U-U}$  menores que o limite de Hill, os compostos são não magnéticos. Para  $d_{U-U}$  acima do limite de Hill,

os estados fundamentais magneticamente ordenados passam a existir. No entanto, no caso de materiais ordenados magneticamente, o principal parâmetro para a ocorrência do ordenamento não é a  $d_{U-U}$ , mas sim, a hibridização dos estados  $5f$  com os níveis eletrônicos dos elementos vizinhos.

O magnetismo em compostos  $5f$  é caracterizado por apresentar propriedades peculiares como: uma forte interação spin órbita, levando à ocorrência de um alto momento orbital, interações de troca mediadas pela hibridização dos estados  $5f$  com os níveis eletrônicos vizinhos e uma enorme anisotropia magnética decorrente da anisotropia das hibridizações (anisotropia de ligação) e da interação spin órbita.

De uma forma geral, podemos notar que as propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos de Urânio são fortemente dependentes da estrutura cristalina (distâncias entre os íons de Urânio, distância entre os átomos vizinhos ao Urânio) e da estrutura eletrônica (o grau de hibridização, a tendência para a localização ou itinerância) e que quaisquer pequenas modificações nas distâncias atômicas podem levar a grandes mudanças no magnetismo destes compostos. Não é fácil estabelecer com absoluta certeza as propriedades físicas e magnéticas de compostos actínídeos, entretanto o fato destes compostos apresentarem os mais diversos fenômenos físicos faz deste estudo algo extremamente desafiador.

## Estrutura da tese

Esta tese de doutorado foi estruturada de modo a poder ser dividida em três partes distintas.

A primeira parte se dedica em fazer uma revisão, de forma sucinta, sobre o magnetismo de compostos intermetálicos bem como sobre os fundamentos teóricos das técnicas de espectroscopia de absorção de raio X. No capítulo 2, nós revisamos os diferentes tipos de ordenamento magnético, os mecanismos de interação magnética bem como uma análise comparativa sobre as diferenças entre o magnetismo itinerante e localizado. No capítulo 3, são apresentados os fundamentos teóricos da técnica de espectroscopia de absorção de raio X, que será a principal técnica utilizada nesta tese, onde iremos apresentar o formalismo necessário para a interpretação dos dados de XANES e XMCD. O capítulo 4 é reservado para a descrição das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, onde é dada especial atenção aos experimentos feitos sob

altas pressões que foram inicialmente realizados no *Advanced Photon Source* (APS) nos EUA e depois implementados no LNLS. A descrição das instrumentações implementadas no LNLS é apresentada no Capítulo 5.

Na segunda parte desta tese nós apresentamos o estudo das propriedades eletrônicas e magnéticas do composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  sob pressão física. Neste capítulo é mostrada a evolução da valência do íon de Európio nesse composto como função da pressão e da temperatura e de que forma as alterações na valência afetam o magnetismo deste material.

A terceira parte deste trabalho é focada no estudo das propriedades eletrônicas e magnéticas de compostos à base de Urânio através da técnica de dicroísmo circular magnético (XMCD). No capítulo 7 nós apresentamos as primeiras medidas de dicroísmo circular magnético nas bordas  $L_{2,3}$  e reportamos uma nova forma de se utilizar a técnica de XMCD em conjunto com simulações de densidade eletrônica de estados para melhor entender as características magnéticas de ligas metálicas de Urânio aplicadas a duas famílias de compostos,  $\text{UM}_2$  ( $M=\text{Ga}$  e  $\text{Ge}$ ) e  $\text{UX}$  ( $X=\text{Te}$  e  $\text{Se}$ ), que foram escolhidos por serem representativos dos mais diversos compostos actinídeos. O capítulo 8 é dedicado ao estudo dos compostos de  $\text{UT}_2\text{Si}_2$  ( $T=\text{Cu}$  e  $\text{Mn}$ ) onde usando o método descrito no capítulo 7, nós interpretamos qualitativamente as propriedades magnéticas destes dois compostos.

**Parte I.**

**Teoria e Métodos**



## 2. Magnetismo

Existem dois aspectos envolvendo o entendimento sobre a natureza: a experiência do dia a dia a qual podemos chamar de experimental e a experiência que é obtida puramente através da atividade mental que podemos chamar de teórica. É claro que ambos os aspectos apresentam falhas e limitações, sendo evidente que sozinhos não levarão ao correto e completo entendimento dos fenômenos da natureza. Elas estão intimamente ligadas. Em outras palavras, um único experimento pode mudar totalmente nossa visão sobre a natureza. No entanto, nós não iremos considerar um fenômeno entendido até este ser explicado por um modelo teórico relacionado a teorias e experimentos já bem conhecidos.

Esta tese de doutorado é baseada em resultados experimentais, porém nesta seção nós iremos discutir alguns tópicos de teoria que serão importantes para o correto entendimento dos dados experimentais. O objetivo é introduzir os conceitos básicos e fornecer ao leitor um conjunto de referências que ajudem na obtenção de maiores informações.

### 2.1. Magnetismo em sólidos

A resposta dos diferentes materiais quando sofrem a ação de um campo magnético externo é distinta. Essa diversidade de comportamentos depende da configuração eletrônica dos átomos presentes no material. O spin do elétron combinado com seu momento angular orbital gera momentos magnéticos atômicos intrínsecos. Dependendo da natureza da interação magnética entre os momentos, estes podem ou não produzir diferentes estados ordenados. Assim, podemos dizer que o magnetismo é um fenômeno coletivo, ou seja, envolve cooperação mútua de um grande número de partículas.

De modo geral, a magnetização  $M$  adquirida por um material isotrópico na presença

de um campo magnético externo pode ser definida como:

$$M = \chi H, \quad (2.1)$$

onde  $H$  é o campo magnético externo aplicado e  $\chi$  é a susceptibilidade magnética. Portanto, a magnetização é simplesmente uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado e, assim, a partir do comportamento da susceptibilidade inferimos como um sistema reage à variação de temperatura e campo magnético.

## Diamagnetismo

Todos os materiais possuem uma componente diamagnética, que é definida como uma magnetização resultante contrária ao campo aplicado, isto é, uma susceptibilidade magnética negativa, que normalmente é independente da temperatura. O diamagnetismo, de uma forma simplificada, pode ser atribuído à existência de correntes elétricas microscópicas numa substância (embora essa seja globalmente neutra) aliada à Lei de Lenz. Essa contribuição diamagnética à susceptibilidade é negativa e da ordem de  $10^{-5} \text{emu/cm}^3$  [28].

## Paramagnetismo

Existem materiais que a campo nulo não apresentam magnetização espontânea, mas que magnetizam-se no mesmo sentido de um campo magnético externo aplicado. Esses materiais têm uma susceptibilidade magnética positiva e são chamados de paramagnéticos. O paramagnetismo pode ser explicado se considerarmos a existência de momentos magnéticos microscópicos permanentes associados com o spin e com o momento orbital dos elétrons. Esses momentos tendem a se alinhar ao campo aplicado, de forma que a magnetização resultante é positiva. Com o aumento da temperatura, há uma tendência de que a orientação dos momentos se torne aleatória devido à agitação térmica, causando diminuição da susceptibilidade magnética. Esse comportamento paramagnético, relacionado aos íons com elétrons desemparelhados, é descrito pela lei de Curie.

A lei de Curie diz que a susceptibilidade paramagnética ( $\chi_p$ ) varia inversamente

com a temperatura  $T$ , ou seja:

$$\chi_p = \frac{C}{T}, \quad (2.2)$$

onde  $C$  é a constante de Curie. Em outras palavras, a tendência ao alinhamento encontra-se em oposição à agitação térmica, assim  $\chi_p$  diminui com o aumento da temperatura. Em sólidos, a lei de Curie pode ser escrita como:

$$\chi_p = \frac{1N\mu_B^2 p^2}{3Vk_B T} \quad (2.3)$$

onde  $N$  é o número de elementos magnéticos em um volume  $V$ ;  $\mu_B$  o magneton de Bohr;  $k_B$  a constante de Boltzmann; e  $p$  o “número efetivo de magnetons de Bohr”, o qual por sua vez é dado por:

$$p = g_J [J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

onde  $J$  é o momento angular total do elemento magnético, o termo  $g_J$  é conhecido como fator de Landé, e é dado por:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[ \frac{S(S+1) - L(L+1)}{L(L+1)} \right] \quad (2.5)$$

onde  $S$  é o spin e  $L$  o momento angular orbital.

O momento magnético efetivo  $\mu_{eff}$ , em unidades gaussianas, é calculado através da equação:

$$\mu_{eff} = p = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2} C} \cong \sqrt{8C} \quad (2.6)$$

Os elétrons de condução também possuem spin e, portanto, um momento magnético intrínseco. Assim, os materiais metálicos também possuem uma resposta paramagnética ligada a esses elétrons denominado de paramagnetismo de Pauli, o qual é essencialmente independente da temperatura [29] e a susceptibilidade magnética desses elétrons é dada por:

$$\chi_C = 2\mu_B^2 \eta_F, \quad (2.7)$$

onde  $\eta_F$  é a densidade de estados para uma direção de spin calculada na energia de Fermi.

Existem muitas situações em que a lei de Curie não é estritamente obedecida. Uma das fontes desse desvio pode ser, por exemplo, devido às transições entre os níveis eletrônicos dos íons magnéticos ou ainda devido a desdobramentos de campo cristalino. Outra possível fonte é a interação magnética que pode ocorrer entre íons paramagnéticos que desloca a curva de susceptibilidade da origem, além de alterar a sua forma. Portanto, na maioria das análises faz-se o uso de uma expressão mais geral para a susceptibilidade magnética, conhecida como a lei de Curie-Weiss, descrita na subseção abaixo.

## Anti e Ferromagnetismo

Na lei de Curie (Equação 2.2) , os momentos magnéticos são tratados como independentes. Mas, caso esses momentos interajam entre si, essa interação tem que ser levada em conta, pois pode alterar significativamente a resposta magnética do sistema. Uma maneira simples de considerar essas interações é através da aproximação de campo médio, desenvolvida por P. Weiss. Essa aproximação propõe que os spins dentro do material estão interagindo através de um campo médio e que a força desta interação é proporcional à magnetização. Então na aproximação de campo médio, como cada átomo está sentindo a ação do mesmo campo interno, pode-se escrever que:

$$H_m = \lambda M \quad (2.8)$$

de modo que a interação de cada momento magnético atômico com os outros vizinhos é substituída por um campo médio de origem “molecular”, dado por  $\lambda M$ , adicionado ao campo externo aplicado. Para altas temperaturas podemos, então, substituir o campo externo por este campo total e usar os resultados do paramagnetismo já conhecidos. Logo,

$$M = \chi_P(H_{ext} + \lambda M) \quad (2.9)$$

assim obtemos que:

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_P}{1 - \lambda\chi_P} = \chi \quad (2.10)$$

Usando o resultado da Equação 2.2, temos a expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.11)$$

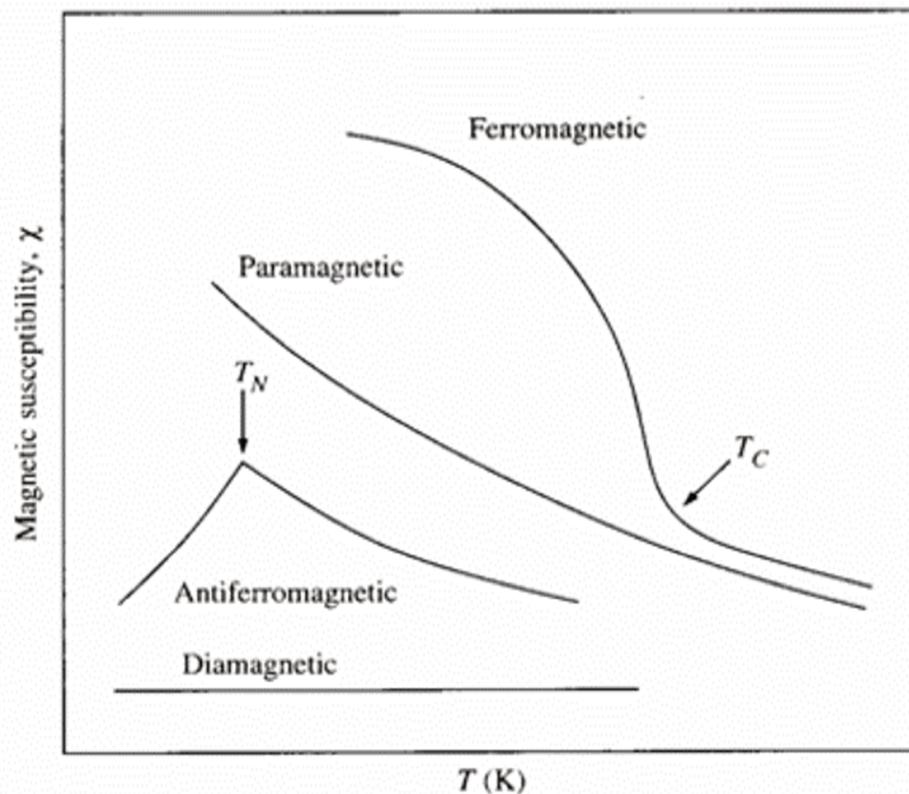
A expressão acima é conhecida como lei de Curie-Weiss, a qual permite estudar o comportamento no estado paramagnético de compostos que apresentam interações magnéticas. O valor de  $\theta_{CW}(\lambda C)$  pode ser obtido experimentalmente a partir do gráfico de  $\chi^{-1}$  em função da temperatura, sendo melhor avaliado quando  $T \geq 10 * \theta_{CW}$ , dado que desvios da linearidade usualmente se tornam aparentes em baixas temperaturas [28]. Diferentemente do paramagnetismo, a intersecção da reta com o eixo da abscissa não é exatamente na origem, mas sim em  $\theta_{CW}$ . Já o sinal de  $\theta_{CW}$  determina dois tipos de interações bem distintas:

- (a) para  $\theta_{CW} > 0$  temos uma interação ferromagnética com  $\lambda > 0$ ;
- (b) para  $\theta_{CW} < 0$  temos uma interação  $\theta_{CW}$  antiferromagnética com  $\lambda < 0$ .

Se a energia das interações magnéticas tornam-se mais fortes que a energia da agitação térmica, o sistema de spins passa de um estado paramagnético para um estado ordenado magneticamente, ferro ou antiferromagnético, os quais se distinguem basicamente pelo alinhamento dos momentos magnéticos dos primeiros vizinhos. Os materiais ferromagnéticos exibem uma ordem de longo alcance que alinha paralelamente os spins. Além disso, possuem uma magnetização espontânea não nula a campo zero para  $T < T_C$ , onde  $T_C$  é a temperatura de Curie. À medida que a temperatura decresce, aproximando-se de  $\theta_{CW}$ , a curva de  $\chi^{-1}$  afasta-se da reta, cortando o eixo T numa temperatura  $T_C$ , menor que o valor de  $\theta_{CW}$ . A susceptibilidade diverge nessa temperatura, indicando o estabelecimento de ordem ferromagnética. Para temperaturas menores que  $T_C$  a magnetização do material tende à sua magnetização de saturação quando todos os momentos magnéticos presentes no material apontam na mesma direção.

Em oposição, o estado ordenado dos materiais antiferromagnéticos se caracteriza por apresentar momentos magnéticos antiparalelos, isto é, pode-se dividir o arranjo cristalino de íons magnéticos em duas sub-redes interpenetrantes, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos. A temperatura de ordenamento é chamada de temperatura de Néel ( $T_N$ ), e abaixo dela a lei de Curie-Weiss não é válida. Para compostos antiferromagnéticos sem anisotropia, a susceptibilidade tende a diminuir após a ordem. Isso ocorre pois, quanto menor a temperatura, mais

momentos magnéticos estarão antiparalelos, reduzindo a magnetização global. No caso de compostos anisotrópicos, a susceptibilidade magnética antiferromagnética é praticamente constante abaixo de  $T_N$ , quando o campo magnético é aplicado na direção perpendicular à direção do ordenamento antiferromagnético. Com o ordenamento há uma diminuição da desordem do sistema, logo, ferro e antiferromagnetismo são transições de fase que causam uma mudança brusca da entropia. Essa mudança da entropia manifesta-se como um pico estreito em medidas de calor específico em função da temperatura. Os diferentes tipos de magnetismo e ordenamento apresentados nessa seção estão ilustrados nas curvas de susceptibilidade magnética como função da temperatura na Figura 2.1.



**Figura 2.1.:** Resumo da dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética  $\chi$  para os diferentes tipos de magnetismo e ordenamento tratados nesta seção. Figura extraída da referência [3].

## 2.2. Terras Raras

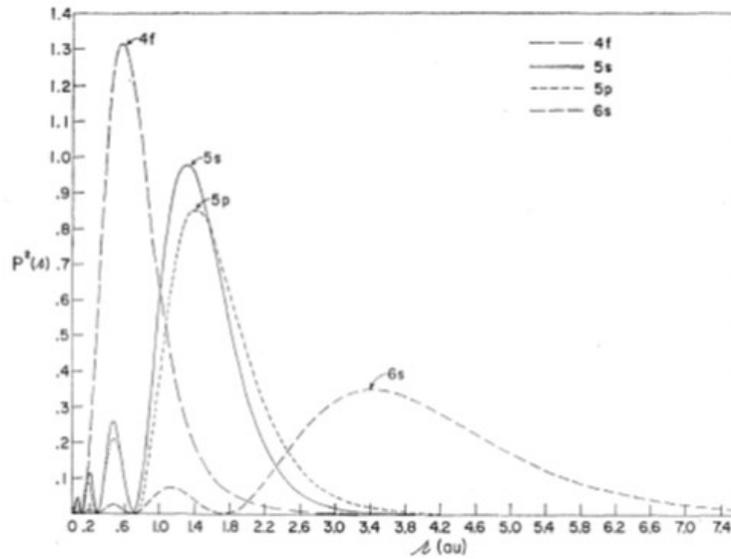
Denotamos por terras raras o grupo de elementos químicos constituído pelo Lantânio (La,  $Z = 57$ ), pelos Lantanídeos (elementos com número atômico  $Z$  entre 58 (Cério, Ce) e 71 (Lutécio, Lu)) e também os elementos químicos Escândio (Sc,  $Z = 21$ ) e Ítrio (Y,  $Z = 39$ ) [30]. A expressão terras raras advém do fato de que esses elementos foram primeiramente descobertos em forma de seus óxidos (anteriormente denominados "Terras") e, por terem propriedades químicas muito semelhantes, principalmente os lantanídeos, o que dificulta sua separação, foram considerados raros. Mas, ao contrário do que o nome possa sugerir, os terras raras são mais abundantes do que muitos outros elementos como por exemplo, a prata e o bismuto.

Os íons de terras raras têm propriedades químicas muito semelhantes, pois apresentam as camadas externas  $5s^2 5p^6$  iguais para todos os elementos, neutras como o Xenônio. Entretanto, as propriedades magnéticas são muito diferentes e complexas ligadas ao fato de terem a camada  $4f$  semipreenchida. A série começa pelo Lantânio (La) que não tem nenhum elétron na camada  $4f$ , passando para o Cério (Ce) com 1 elétron  $4f$  e assim a camada  $4f$  vai sendo preenchida até chegar no Yterbio (Yb) com  $4f^{14}$  e fica completa para o Lutécio (Lu)  $4f^{14}$ . Os íons trivalentes das terras-raras têm seu raio variando desde 1.11 Å para o Cério, até 0.94 Å para o Yterbio. Esse fenômeno é chamado de contração das terras-raras. E suas propriedades magnéticas variam de acordo com o número de elétrons na camada  $4f$ .

A camada  $4f$  é uma camada interna dos átomos, que fica blindada pelas camadas externas  $s$  e  $p$ . A Figura 2.2 mostra a densidade de carga radial em função do raio para as camadas  $4f$ ,  $5p$ ,  $5d$  e  $6s$  do átomo trivalente de Gadolínio, onde pode-se notar que a camada  $4f$  é a mais interna. O fato da camada  $4f$  estar blindada pelas camadas externas faz com que em um sólido cristalino, os elétrons  $4f$  não sofram tão fortemente os efeitos do campo cristalino dos átomos vizinhos.

Para as terras-raras, considera-se que a interação mais importante para determinar o estado fundamental dos íons  $3+$  é o acoplamento spin órbita. Sendo a interação spin órbita suficientemente grande, o momento angular total é dado pelo acoplamento entre o momento angular orbital  $\vec{L}$  e o momento angular de spin  $\vec{S}$ , descrito pelo número quântico  $\vec{J}$ , lembrando que:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{2.12}$$



**Figura 2.2.:** Densidade de carga radial para o Gd na configuração  $4f^7 5d^1 6s^2$ . Retirada da referência [4].

Experimentalmente mostrou-se que a interação spin órbita é suficientemente grande para as terras-raras e, portanto, o estado fundamental é determinado pelas regras de Hund, descritas abaixo.

Regras de Hund[31]:

1. **Primeira Regra:** o spin total  $S$  tem o valor máximo consistente com o princípio de exclusão de Pauli. Esta é a configuração de menor energia, porque a energia Coulombiana será minimizada, uma vez que o princípio de exclusão de Pauli impede elétrons com spins paralelos de estarem no mesmo lugar. Isto reduz a repulsão entre os elétrons.

2. **Segunda Regra:** o momento angular orbital  $L$  tem seu valor máximo consistente com a Primeira Regra e com o princípio de Pauli. A energia também é minimizada neste caso, pois podemos imaginar que elétrons em órbita rodando na mesma direção podem evitar uns aos outros mais efetivamente e, portanto, reduzir a repulsão Coulombiana.

3. **Terceira Regra:** o momento angular total  $J$  assume o valor:

- $J = |L-S|$ , quando a camada estiver preenchida com menos da metade dos elétrons

;

- $J = |L+S|$ , quando a camada estiver preenchida com mais da metade dos elétrons.

A Tabela 2.1 mostra para cada elemento das terras raras sua configuração eletrônica básica e a representação do estado fundamental do íon triplamente ionizado obtida através das regras de Hund.

Z	Elemento	Simbolo	Configuração Eletrônica Básica	L	S	J	g
57	Lantânio	La	$4f^0$	0	0	0	-
58	Cério	Ce	$4f^1$	3	1/2	5/2	6/7
59	Praseodímio	Pr	$4f^2$	5	1	4	4/5
60	Neodímio	Nd	$4f^3$	6	3/2	9/2	8/11
61	Promécio	Pm	$4f^4$	6	2	4	3/5
62	Samário	Sm	$4f^5$	5	5/2	5/2	2/7
63	Európio	Eu	$4f^6$	3	3	0	-
64	Gadolínio	Gd	$4f^7$	0	7/2	7/2	2
65	Térbio	Tb	$4f^8$	3	3	6	3/2
66	Disprósio	Dy	$4f^9$	5	5/2	15/2	4/3
67	Hólmio	Ho	$4f^{10}$	6	2	8	5/4
68	Érbio	Er	$4f^{11}$	6	3/2	15/2	6/5
69	Túlio	Tm	$4f^{12}$	5	1	6	7/6
70	Itérbio	Yb	$4f^{13}$	3	1/2	7/2	8/7
71	Lutécio	Lu	$4f^{14}$	0	0	0	-

**Tabela 2.1.:** Algumas propriedades dos íons terras raras.

## 2.3. Interação de troca

O estado fundamental de um íon isolado é dado pelas regras de Hund. É importante notar que, seguindo estas regras, todos os elementos da tabela periódica com elétrons desemparelhados seriam magnéticos. No entanto, experimentalmente verifica-se que apenas compostos com alguns elementos de transição (com a camada  $3d$  incompleta), e/ou lantanídeos (com a camada  $4f$  incompleta) e/ou actinídeos (com a camada  $5f$  incompleta) são magnéticos. Isto se deve à forma como os elementos se ligam e interagem quando formam sólidos. O mecanismo responsável pelo aparecimento do ordenamento magnético é a chamada interação de troca. A troca pode ser realizada por elétrons num mesmo átomo (troca intra-atômica), por spins localizados em diferentes átomos (troca interatômica) ou num misto de ambas em metais, como o ferro (troca itinerante). Nos

compostos metálicos e intermetálicos formados com terras raras ou actínídeos deve-se majoritariamente a uma troca interatômica indireta entre os spins, como veremos mais abaixo.

### 2.3.1. Interação RKKY

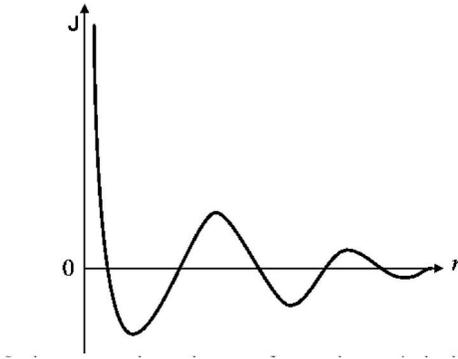
Em compostos intermetálicos com íons de terras raras magnéticos, a interação magnética dominante entre os momentos é mediada pelos elétrons de condução. Isso ocorre porque a interação direta entre os momentos magnéticos vizinhos é pequena, pois, como visto anteriormente, os momentos dos íons de terra rara estão relacionados com os elétrons da camada  $4f$  e estes estão localizados no interior do íon. Esse mecanismo indireto de interação é chamado de interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [32, 33, 34] e permite uma forte interação de troca, de longo alcance, em que se observa ordem magnética, em alguns metais e ligas, até 300 K. A interação RKKY tem caráter oscilatório e atua em distâncias relativamente grandes, sendo capaz de originar diversos tipos de ordenamentos [35].

O acoplamento dos momentos magnéticos na interação RKKY é representado pelo parâmetro de troca  $J_{RKKY}$  e é dado por:

$$J_{RKKY} = -\frac{9\pi}{8} n_c \frac{J_{fs}}{\varepsilon_f} \frac{1}{r^3} \left[ 2\cos(2k_F r) - \frac{\sin(2K_F r)}{r} \right] \quad (2.13)$$

onde  $k_F$  é o raio da superfície de Fermi;  $\varepsilon_F$  é a energia de Fermi;  $r$  é a distância entre os momentos magnéticos;  $n_c$  é a densidade dos elétrons de condução e  $J_{fs}$  é a interação de troca entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons de condução [36]. A interação RKKY acopla indiretamente os momentos magnéticos através da polarização dos elétrons de condução. A presença de momentos magnéticos localizados em um mar de elétrons de condução polariza o spin dos elétrons de condução. Essa polarização dos spins itinerantes é sentida pelos momentos dos outros íons magnéticos na vizinhança, gerando um acoplamento indireto. Por isso, a interação é dependente da densidade dos elétrons de condução, como visto na Equação 2.13, de onde também observamos que  $J_{RKKY}$  oscila entre valores positivos e negativos e possui longo alcance, mas seu módulo decresce com o aumento da distância do íon magnético (ver Figura 2.3). Portanto, dependendo da separação entre os íons, o acoplamento magnético pode ser ferro ( $J > 0$ )

ou antiferromagnético ( $J < 0$ ).



**Figura 2.3.:** Variação da constante de acoplamento,  $J_{RKKY}$ , de um gás de elétrons livres na vizinhança de um momento magnético na origem,  $r = 0$ .

## 2.4. Magnetismo Localizado x Itinerante

Na discussão de magnetismo até esse ponto estava implícita a ideia de que os momentos magnéticos de spins que dão origem às propriedades magnéticas dos materiais estão "confinados" aos átomos na rede. No entanto, a partir da possibilidade de ocorrência de sobreposição das funções de ondas dos elétrons geradores das propriedades magnéticas, a visão localizada do magnetismo não é apropriada. Desta forma devemos fazer uma distinção entre duas classes de materiais. A primeira é constituída por elementos cujas funções de onda eletrônicas são pouco sobrepostas e, conseqüentemente, os elétrons apresentarão comportamento como se estivessem localizados na região dos íons da rede. Esta interpretação é apropriada para sistemas isolantes e/ou metais onde o magnetismo surge de camadas mais internas, como é o caso da camada  $4f$  de lantanídeos. A segunda classe de materiais é aquela na qual os elétrons provedores das propriedades magnéticas têm funções de onda com sobreposição significativa, implicando em hibridizações importantes e maior mobilidade eletrônica, denominados magnetos de elétrons itinerantes, aos quais nos referimos como magnetos itinerantes ou ao fenômeno associado como magnetismo itinerante. O magnetismo itinerante, por depender essencialmente das propriedades das bandas e da estrutura eletrônica dos materiais, é também denominado de magnetismo de banda. Os metais de transição e os actínidos são exemplos de materiais que podem apresentar magnetismo itinerante

porque as suas bandas com elétrons desemparelhados  $5f$  e  $3d$  hibridizam fortemente com as bandas  $d$  e  $s$  respectivamente.

Uma maneira de descrever o magnetismo itinerante em metais de transição é a teoria de bandas dos sólidos proposta por Stoner [37, 38, 39]. Nessa aproximação os elétrons são descritos pelo Hamiltoniano de Hubbard contendo um termo de energia dos níveis  $d$  dos átomos isolados, corrigido pelo campo cristalino e um termo descrevendo o tunelamento dos elétrons entre os sítios da rede. Finalmente é incluído um termo Coulombiano descrevendo a interação entre pares de elétrons.

A interação Coulombiana entre os elétrons é a responsável pela origem do magnetismo nestes sistemas. Para que tais sistemas sejam magnéticos eles devem satisfazer o critério de Stoner envolvendo como grandezas essenciais a densidade de estados no nível de Fermi  $\rho(E_F)$  e a intensidade do parâmetro de interação Coulombiana  $U$ . O sistema será magnético se para valores adequados dos parâmetros a condição  $U \cdot \rho(E_F) > 1$  for satisfeita. Os metais de transição e suas ligas, as terras raras anômalas (como Cério) e os metais de actinídeos são exemplos de materiais que apresentam este tipo de magnetismo.

Em materiais ferromagnéticos itinerantes a interação de troca é tal que, em baixas temperaturas, em lugar dos elétrons ocuparem os estados de mais baixa energia com balanceamento de spins, ocorre um excesso de elétrons com spins apontando em uma direção, gerando assim uma magnetização espontânea. O decréscimo de energia devido ao efeito de troca com o aumento do número de spins paralelos é acompanhado por um aumento na energia do último nível ocupado. Esse efeito ocorre por que os elétrons movem-se para estados de energia mais alta na banda, implicando no aumento do termo de energia cinética Stoner [38]. Desta forma podemos notar que a ocorrência de ferromagnetismo itinerante é condicionada à presença de uma interação de troca muito intensa e/ou o material possuir uma densidade de estados muito elevada.

# 3. Espectroscopia de Absorção de Raios X

Espectroscopia de Absorção de Raio X (XAS - *X-Ray Absorption Spectroscopy*) usando fontes de luz síncrotron é uma técnica já bem estabelecida que permite a obtenção de informações a respeito das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de materiais. No processo de absorção de raio X, um fóton é absorvido pelo átomo fazendo com que um elétron ligado seja ejetado para um nível desocupado acima do nível de Fermi. A seção de choque de absorção depende da energia e do elemento químico medido. Desta forma, quando observamos a absorção dos raios X com a variação da energia, vemos que à medida que a energia aumenta, a absorção diminui (o material se torna mais transparente) até o momento em que a energia do raio X atinge a energia de ligação do elétron de carvão e este é ejetado para um nível acima do nível de Fermi, quando então observa-se um salto no espectro de absorção. A esse salto damos o nome de borda de absorção. As energias das bordas de absorção correspondem portanto às energias de ligação dos elétrons de carvão, que são característicos de cada elemento químico e cada orbital eletrônico, fazendo com que a técnica de espectroscopia de absorção de raios X seja específica ao elemento químico e ao orbital.

Os espectros de absorção de raios X podem ser divididos em duas regiões: a região próxima à borda (XANES - *X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) e a região de mais alta energia denominada EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). A primeira região do espectro, o XANES, é a região onde o fotoelétron tem menor energia cinética, portanto é mais sensível a espalhamentos múltiplos, dando então fundamentalmente informações a respeito das propriedades eletrônicas do átomo absorvedor. Já a região do EXAFS é dominada pelo espalhamento simples dos fotoelétrons com seus átomos vizinhos, fornecendo então informações sobre a estrutura local do átomo absorvedor.

A seletividade química é o grande apelo da espectroscopia de absorção de raios X,

pois cada elemento de um material pode ser estudado independentemente escolhendo a energia dos fótons de raios X incidentes nas regiões próximas dos valores das energias de excitação de níveis profundos e assim os dados experimentais podem ser coletados para cada elemento isoladamente.

Em resumo, espectros de absorção de raios X contêm um conjunto amplo de informações sobre o estado fundamental elementos químicos selecionados em um material, dentre as quais podemos citar a simetria local, estados de oxidação e de spin, acoplamento spin - órbita, campo cristalino, covalência e transferência de carga.

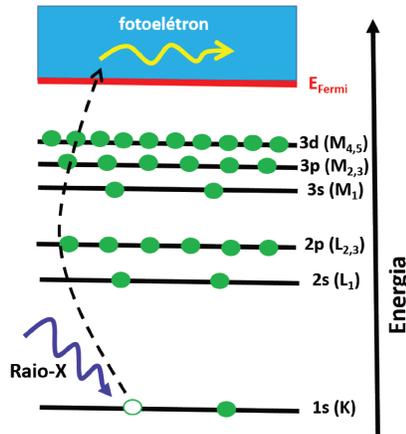
Neste capítulo iremos descrever como é possível obter vários tipos de informações usando XAS. Serão tratados com um pouco mais de detalhes as análises da região próxima a borda de absorção (XANES). As análises do dicroísmo circular magnético em XAS serão mostradas como forma de obter informações de ordem magnética do material estudado. Serão apresentadas algumas abordagens do uso de simulações *ab initio* no auxílio de análise de dados de XAS.

### 3.1. Espectroscopia de Absorção - Uma análise qualitativa

A interação de um fóton de raios X com a matéria ocorre basicamente através de dois fenômenos: espalhamento e absorção. No processo de espalhamento, dois fótons estão envolvidos: um fóton entra e um fóton sai. No processo de absorção apenas um fóton está envolvido: toda a energia do fóton de entrada é depositada na matéria. A energia do fóton que interage com a matéria é utilizada para excitar um elétron de um nível ligado para o contínuo de estados disponíveis, criando assim um fotoelétron (Figura 3.1). O fotoelétron é criado com uma certa energia cinética e o processo é conhecido como emissão fotoelétrica.

Em experimentos de espectroscopia de absorção de raios X o interesse é a determinação da seção de choque de absorção ( $\sigma$ ). Para medidas no modo de transmissão temos que a intensidade do feixe de raio X transmitida a uma certa energia ( $I(\omega)$ ) está relacionada com a intensidade antes da amostra ( $I_0(\omega)$ ) e à espessura da amostra ( $t$ ) segundo a lei de Lambert-Beer:

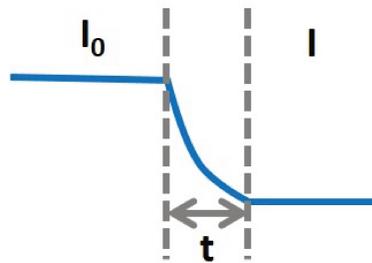
$$I(\omega) = I_0(\omega)e^{-\mu(\omega)t}. \quad (3.1)$$



**Figura 3.1.:** Representação do processo de excitação (Efeito fotoelétrico), no qual os raios X são absorvidos por um elétron de carvão que é promovido para a banda de condução e se propaga como um fotoelétron.

Logo, o coeficiente de absorção pode ser escrito como função da intensidade incidente e transmitida como:

$$\mu(\omega) = \frac{1}{t} \ln \frac{I_0}{I} \quad (3.2)$$



**Figura 3.2.:** Transmissão do raio X através de uma amostra uniforme.

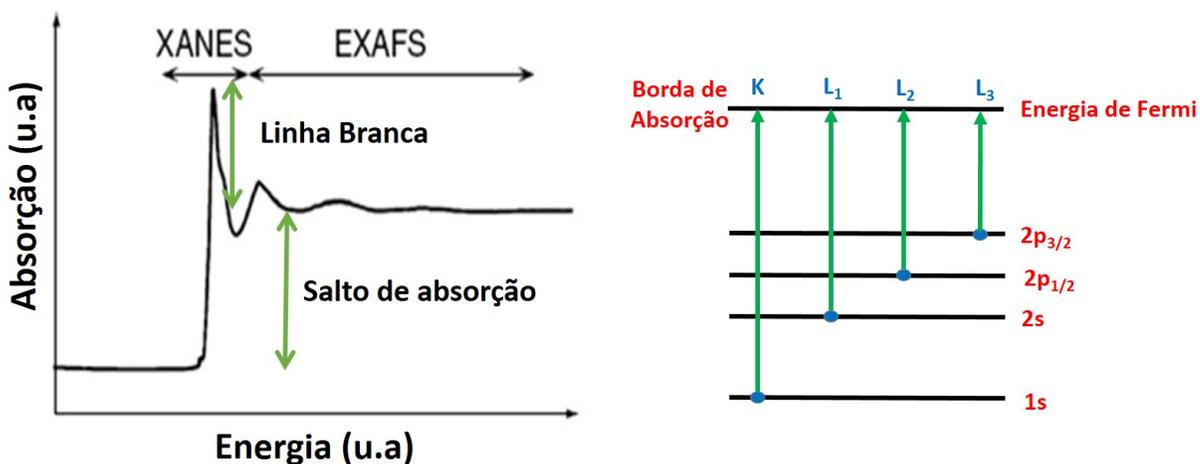
Deste modo, medindo  $I$  e  $I_0$  para uma dada energia, obtém-se o que é chamado de absorvância ( $\mu t$ ). O coeficiente de absorção é a medida macroscópica da seção de choque de interação da radiação com o material. Nesse sentido, podemos escrever

como:

$$\mu = n_e \sigma \quad (3.3)$$

onde  $n_e$  é a densidade de elétrons participando da interação, e  $\sigma$  é a seção de choque da interação do fóton com o átomo. Assim, medir o coeficiente de absorção do composto é equivalente a determinar a seção de choque de interação do fóton com o elétron.

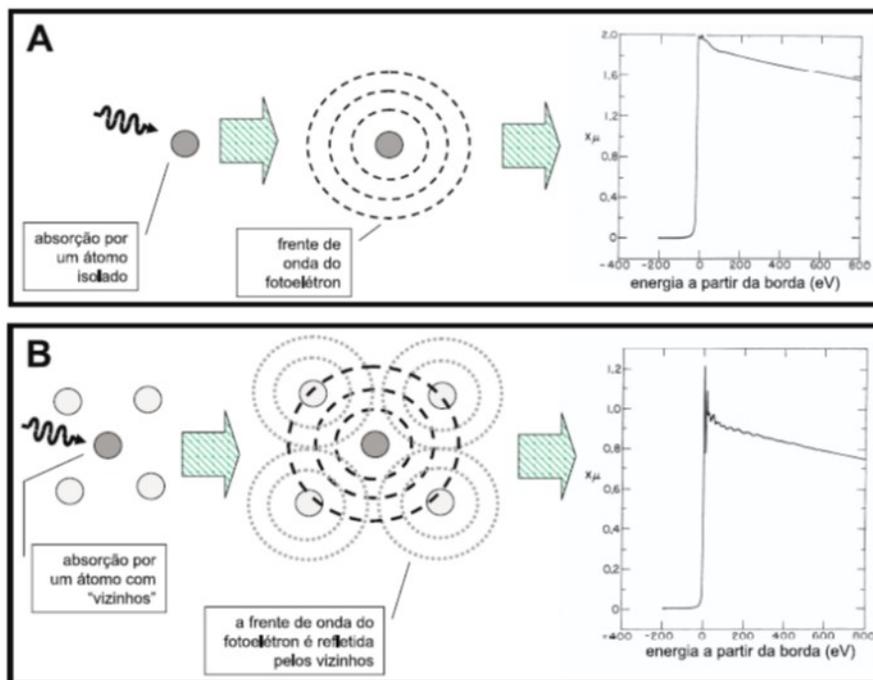
Na espectroscopia de absorção um fóton de energia definida atinge a amostra e é absorvido pelo efeito fotoelétrico até que a energia desse fóton seja suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do material a um nível desocupado acima do nível de Fermi, provocando um aumento rápido na taxa de absorção que se manifesta no espectro por um salto, como o visto na Figura 3.3. A esse salto dá-se o nome de borda de absorção. Quando o elétron é excitado do nível  $1s$ , chamamos essa borda de absorção de borda K. A borda L corresponde à retirada de um elétron do nível  $n=2$ , a borda M corresponde ao nível  $n=3$ , e assim por diante. Na verdade existem 3 bordas L pois o nível  $n=2$  é dividido nos níveis  $2s$  (borda  $L_1$ ),  $2p_{1/2}$  ( $L_2$ ) e  $2p_{3/2}$  ( $L_3$ ). Analogamente existem 5 bordas M. A Figura 3.3 mostra um exemplo de espectro de absorção.



**Figura 3.3.:** (Esquerda) Exemplo de um espectro de absorção (Direita) Relação entre a nomenclatura dada à borda de absorção e o nível eletrônico do elétron de carço excitado.

Na Figura 3.4 ilustramos o processo de absorção na matéria condensada. Primeira-

mente na parte A da figura mostramos o comportamento do espectro de absorção para o caso de um átomo isolado; neste caso o fóton é absorvido, o fotoelétron é emitido na forma de uma onda esférica que se propaga a partir do átomo central e, a menos de pequenos detalhes muito próximos à borda de absorção, observamos o decaimento contínuo da absorção a partir da borda. Por outro lado, quando a absorção se dá em um material denso, o fotoelétron ao se propagar pelo material irá ser repellido pelos átomos vizinhos. Desta forma a função de onda refletida passa a interferir com a função de onda incidente, e aparecem oscilações na região acima da borda de absorção. Esta região é chamada de EXAFS.



**Figura 3.4.:** Diferença dos espectros de absorção para criptônio gasoso (A) e para o criptônio absorvido em grafite (B). No primeiro caso o espectro de absorção decresce monotonicamente após a borda. Em (B), devido aos efeitos de interferência da função de onda do fotoelétron criado, com a reflexão dessa função de onda pelos átomos vizinhos, logo após a borda surgem oscilações no espectro de absorção.

### 3.1.1. XANES

O entendimento da região de XANES não é nada fácil, uma vez que não existe uma teoria capaz de prever todos os efeitos presentes nesta região do espectro de absorção.

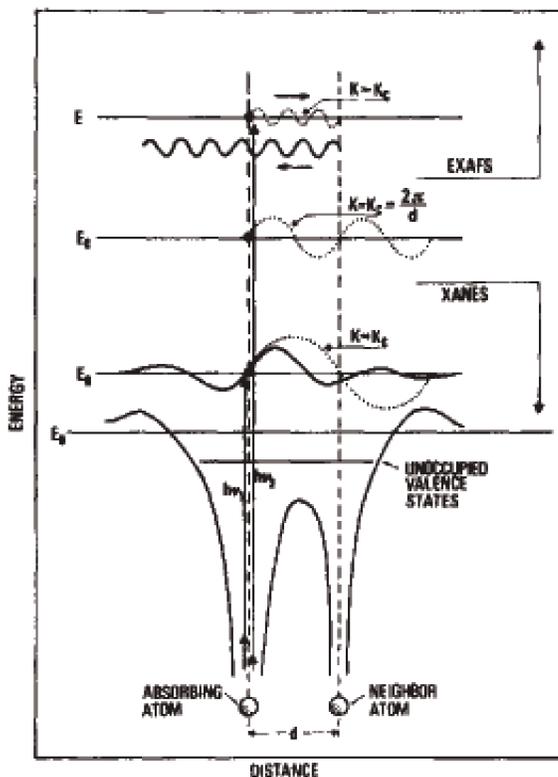
Para cada situação é necessário usar (e algumas vezes criar) uma metodologia adequada de análise e, assim, o estudo de XANES torna-se extremamente interessante e desafiador. Apesar desta dificuldade, é possível usar as diversas formas de análise desenvolvidas durante os últimos anos como base para esta tarefa. Um completo trabalho de revisão sobre XANES encontra-se na referência [5], onde as diversas informações que podem ser obtidas são apresentadas. Nesta seção nos contemos a apresentar de forma resumida as principais formas de abordagem que foram utilizadas nesta tese para análise da região de XANES.

O processo de absorção é governado pela regra de ouro de Fermi (Equação 3.4) [40], a qual define que o coeficiente de absorção ( $\mu$ ) de um material é proporcional à probabilidade de transição de um estado inicial ( $i$ ) para um estado final ( $f$ ) quando considerado um Hamiltoniano de interação ( $H_{int}$ ) entre a radiação e a matéria. O coeficiente de absorção é também proporcional à densidade de estados desocupados ( $\rho$ ) numa energia final ( $E_F$ ) dada pela diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação do elétron. Devido aos termos dipolares e quadrupolares da  $H_{int}$ , a absorção depende da polarização da radiação incidente, possibilitando obter informações seletivas sobre diferentes orientações da estrutura atômica estudada.

$$\mu(E) \propto | \langle f | H_{int} | i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i) \rho(E_F) \quad (3.4)$$

A partir da regra de ouro de Fermi, identificamos que na região de XANES estão contidas informações relacionadas à seletividade do estado inicial ( $|i\rangle$ ), regras de seleção para a transição ( $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ ), e efeitos de relaxação do estado final ( $|f\rangle$ ). A posição e forma da borda de absorção são sensíveis ao estado de valência, o tipo de ligante e a esfera de vizinhos. Desde que a absorção depende da densidade de estados desocupados ( $\rho(E_F)$ ) do sistema, é possível abordar a região de XANES olhando para contribuições de orbitais moleculares e cálculos de estrutura de bandas, como formas de propor explicações para efeitos observados nesta região do espectro.

A Figura 3.5 mostra uma comparação entre algumas diferenças entre as regiões de XANES e EXAFS. Em particular, a contribuição de espalhamento múltiplo é mais importante para a região de XANES, já que neste caso o fotoelétron possui menor energia cinética, o que proporciona uma mais forte interação deste fotoelétron com os potenciais dos átomos vizinhos. Este tipo de abordagem pode se tornar bastante eficiente e complexo e, assim, será apresentado na seção 3.2.



**Figura 3.5.:** Comparação entre os regimes de XANES E EXAFS em relação as funções de onda do estado final para a excitação de níveis profundos de uma molécula diatômica em alta energia, representando a região de EXAFS, e em baixa energia representando a região de XANES. As curvas pontilhadas são as funções de onda do fotoelétron emitido. Figura retirada da referência [5]

### 3.1.2. Dicroísmo Circular Magnético de raio X (XMCD)

Dicroísmo é uma propriedade de certos objetos de mostrarem diferentes cores dependendo de sua orientação em relação à luz. Isto ocorre devido à dependência da resposta óptica dos materiais com a relativa orientação entre a direção de polarização da luz e os eixos de simetria dos objetos. Com raios X, em alguns casos a diferença pode ser observada entre os espectros de absorção com o raio X circularmente polarizados à direita e à esquerda (Dicroísmo circular magnético) ou através das diferentes orientações do vetor de polarização da radiação linearmente polarizada com respeito a um determinado eixo de quantização (Dicroísmo Linear). Desta forma vemos que o dicroísmo só irá ocorrer quando a simetria do átomo livre for quebrada através da aplicação de

campo magnético e/ou elétrico.

Nesta tese nós iremos nos focar nas diferenças causadas pela aplicação do campo magnético associadas ao uso de radiação circularmente polarizada. O interesse de se usar radiação circularmente polarizada vem do fato de que a seção de choque de espalhamento é diretamente proporcional ao vetor de magnetização  $\langle \vec{M} \rangle$ , ou seja proporcional ao momento magnético. Desta forma a técnica de dicroísmo circular magnética é uma técnica que permite a determinação do momento magnético com seletividade ao elemento químico e ao orbital.

### 3.1.2.1. Introdução à teoria do XMCD

A origem do dicroísmo circular magnético está relacionada ao processo de interação do fóton com a matéria. Na absorção de raios X o sinal de dicroísmo não aparece diretamente da interação da parte transversal do campo magnético ( $\vec{B}$ ) do fóton de raio X e o spin do elétron, mas sim da interação entre o spin e o orbital, que acopla o spin ao espaço real.

O sinal de XMCD corresponde à diferença entre os espectros com radiação circularmente polarizada à direita e à esquerda e pode ser definida através da relação:

$$XMCD = \mu^+ - \mu^- \quad (3.5)$$

onde  $\mu^+$  e  $\mu^-$  são os coeficientes de absorção do material para a luz circularmente polarizada à esquerda e à direita, respectivamente. Os coeficientes de absorção dependentes da direção de polarização também podem ser expressos pela regra de ouro de Fermi:

$$\mu^\pm = \frac{\pi\omega}{2I} \sum_f |\langle \psi_f | H^\pm | \psi_i \rangle|^2 \rho(E_f = E_i + \hbar\omega), \quad (3.6)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular do fóton incidente,  $I$  é o módulo do vetor de Poyting da radiação incidente,  $|\psi_f \rangle$  e  $|\psi_i \rangle$  são as funções de onda atômicas dos estados inicial e final do fotoelétron,  $H^\pm$  é o hamiltoniano de interação (que é diferente para cada uma das polarizações de radiação incidente) e  $\rho(E)$  é a densidade de estados de energia  $E$  do átomo.  $E_i$  e  $E_f$  são as energias do estado inicial e final do elétron.

O hamiltoniano de interação se exprime unicamente em função de observáveis de posição, não agindo sobre o spin. Isso significa que o spin do fotoelétron não se altera

no processo de absorção. Podemos então separar a expressão para os coeficientes de absorção em duas partes, uma para o spin majoritário ( $\uparrow$ ) e outra para o spin minoritário ( $\downarrow$ ), de forma que

$$\mu^{\pm} = \frac{\pi\omega}{2I} \left\{ \sum_f |\langle \varphi_f^{\uparrow} | H^{\pm} | \varphi_i^{\uparrow} \rangle|^2 \rho_{\uparrow}(E_f = E_i + \hbar\omega) + \sum_f |\langle \varphi_f^{\downarrow} | H^{\pm} | \varphi_i^{\downarrow} \rangle|^2 \rho_{\downarrow}(E_f = E_i + \hbar\omega) \right. \quad (3.7)$$

onde  $\rho_{\uparrow}(E)$  e  $\rho_{\downarrow}(E)$  são as densidades de estados vazios para spin majoritário e minoritário acima do nível de Fermi.  $|\varphi\rangle$  representa a parte espacial da função de onda do elétron, enquanto  $\downarrow$  e  $\uparrow$  exprimem o número quântico de spin da função de onda.

Assumindo que a densidade de estados  $\rho(E)$  é independente da projeção do momento angular  $m_l$ , e que os elementos de matriz não são sensíveis à separação em energia dos sub-níveis magnéticos, podemos então reescrever os coeficientes de absorção como:

$$\mu^{+} = \alpha_{\uparrow}^{+} \rho_{\uparrow} + \alpha_{\downarrow}^{+} \rho_{\downarrow} \quad (3.8)$$

$$\mu^{-} = \alpha_{\uparrow}^{-} \rho_{\uparrow} + \alpha_{\downarrow}^{-} \rho_{\downarrow} \quad (3.9)$$

onde,

$$\alpha_{\downarrow\uparrow}^{\pm} = \sum_{m_{f_l}} |\langle \varphi_{m_{f_l}}^{\downarrow\uparrow} | H^{\pm} | \varphi_i^{\uparrow\downarrow} \rangle|^2, \rho_{\downarrow\uparrow} = \sum_{E_f} \rho_{\downarrow\uparrow}(E_f = E_i + \hbar\omega) \quad (3.10)$$

Perceba-se que  $\alpha_{\downarrow\uparrow}^{\pm}$  é um somatório dos elementos de matriz entre os estado inicial  $i$  e todos os estados finais, cada um caracterizado por uma projeção de momento angular  $m_{f_l}$ . Os coeficientes  $\alpha_{\downarrow\uparrow}^{\pm}$  são as probabilidades de excitar um elétron de spin  $\uparrow$  ou de spin  $\downarrow$  com radiação circularmente polarizada à esquerda (+) ou à direita (-). Assim, podemos reescrever a definição de dicroísmo como,

$$XMCD = \mu^{+} - \mu^{-} = \rho_{\uparrow}(\alpha_{\uparrow}^{+} - \alpha_{\uparrow}^{-}) + \rho_{\downarrow}(\alpha_{\downarrow}^{+} - \alpha_{\downarrow}^{-}) \quad (3.11)$$

Dessa forma, concluímos que a medida de XMCD é proporcional à diferença (no que diz respeito aos spins majoritários e minoritários) de densidade de estados vazios acima

do nível de Fermi. Como essa diferença é proporcional ao momento magnético de spin da camada de valência, a técnica de XMCD fornece informações sobre o momento magnético da amostra, de forma seletiva ao elemento. Além disso o sinal da medida de dicroísmo circular magnético indica o sentido do momento magnético da camada de valência.

### 3.1.2.2. Dicroísmo em bordas K ( $1s \rightarrow p$ )

O sinal de XMCD para bordas K, em metais de transição como ferro e níquel, é de aproximadamente 1%, podendo ser muito maior para as bordas  $L_{2,3}$ . A diferença entre as intensidades de dicroísmo entre as bordas L e K é devido à presença de um forte acoplamento spin órbita nos estados iniciais das bordas L (níveis  $2p$ ), o qual não está presente para bordas K (nível  $1s$ ).

A origem do sinal de XMCD das bordas K é bastante complexa, decorrente de muitas contribuições. No entanto a principal delas é o forte acoplamento spin órbita do estado final (nível  $p$ ). A interação spin órbita do estado final (nível  $p$ ) é dependente do momento orbital  $\langle L_z \rangle$  que, ao contrário do esperado, devido ao *quenching* provocado pela ação do campo cristalino não é nulo. Desta forma, a presença de níveis  $d$  desocupados que possuem um grande momento orbital desempenha papel importante no sinal de XMCD na borda K. Além disso, o sinal de XMCD precisa ser entendido como uma soma de várias contribuições. A primeira delas é a contribuição puramente atômica, ou seja, a contribuição esperada para o caso de átomo isolado. Outra contribuição vem da polarização de spin do estado  $p$  do átomo absorvedor provocada pelos átomos vizinhos. E finalmente, a interação spin órbita do fotoelétron excitado com os níveis  $p$  e  $d$  dos átomos vizinhos contribui significativamente para o sinal de XMCD em bordas K de metais de transição, sendo a última parte a responsável pela grande sensibilidade dos sinais de dicroísmo das bordas K a polarização de spin das bandas  $d$  em metais de transição.

Desta forma, é bastante difícil extrair informações quantitativas a respeito do sinal de XMCD em bordas K, e a maioria das análises ocorre de maneira qualitativa, como é o caso nesta tese. No entanto, alguns trabalhos com análises quantitativas usando teoria de espalhamento múltiplo têm sido feitos recentemente, como podemos citar o trabalho de Brouder [41].

## 3.2. Teoria do XAS

A técnica de espectroscopia de absorção é extremamente eficiente para o estudo da estrutura eletrônica do átomo absorvedor e seus vizinhos. Conseguir uma satisfatória descrição teórica do complexo fenômeno de espalhamento é um grande desafio teórico e muitas tentativas já foram reportadas na literatura. Nesta seção iremos descrever de uma forma simplificada a teoria de XAFS seguindo a ideia proposta por Ashley e Doniach[42], porém, é importante ressaltar que existem outras maneiras de abordar este problema, alguns exemplos podem ser verificados na referência [43].

Para descrição da espectroscopia de absorção do raio X o primeiro processo que devemos levar em conta é a maneira pela qual ocorre a interação do fóton de raio X incidente com o elétron situado no átomo. A hamiltoniana que descreve esta interação pode ser escrita como:

$$H_{int} = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - e\phi + \nu_c \quad (3.12)$$

onde  $m$  e  $e$  são a massa e a carga do elétron,  $\vec{p}$  representa o seu momento linear,  $c$  é a velocidade da luz;  $\vec{A}$  e  $\phi$  são o potencial vetor e o potencial escalar do campo eletromagnético e  $\nu_c$  é o potencial coulombiano do átomo absorvedor. Podemos expandir o termo da energia cinética de forma que a hamiltoniana pode ser escrita da seguinte forma:

$$H_{int} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 - e\phi + \nu_c \quad (3.13)$$

Como em nosso caso nós não estamos preocupados com a fonte da onda eletromagnética o potencial escalar será assumido como zero. Além disso, fazendo a aproximação para qual apenas a componente do campo elétrico da radiação eletromagnética seja relevante, teremos então que o potencial vetor é pequeno e portanto poderemos aproximar  $\vec{A}^2 \approx 0$ , assim temos que:

$$H_{int} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \nu_c + \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} = H_C + \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} \quad (3.14)$$

onde  $H_C = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \nu_c$ .

Neste caso como o potencial vetor é pequeno, o operador  $\vec{p} \cdot \vec{A}$ , que representa ação

do campo elétrico no momento linear, pode ser tratado como uma perturbação de  $H_C$ . Reescrevendo o potencial vetor no formalismo de Fock [44], e considerando que no processo em questão teremos a destruição de um fóton, temos:

$$\vec{A} \propto a \hat{e} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (3.15)$$

onde  $a$  é o operador de destruição de fótons,  $\hat{e}$  é a polarização do campo elétrico,  $\vec{k}$  é o vetor de onda, e  $\omega$  é a frequência da onda eletromagnética. Deste modo, o potencial perturbativo pode ser escrito como:

$$V(\vec{r}, t) = V(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (3.16)$$

Assim, temos um potencial perturbativo cuja dependência temporal resume-se a  $e^{i\omega t}$ , de modo que podemos fazer uso da Regra de ouro de Fermi para obter a seção de choque do processo de absorção como:

$$\sigma = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_f | \langle f | \vec{p} \cdot \vec{A} | i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i) \quad (3.17)$$

onde o estado inicial do elétron  $|i\rangle$  é dado pelo estado inicial do elétron e um estado de um fóton,  $|i_e\rangle \otimes |1_{fóton}\rangle$ , e o estado final do elétron  $|f\rangle$  é dado pelo estado final do elétron e um estado de zero fótons,  $|f_e\rangle \otimes |0_{fótons}\rangle$ .

Expandindo o potencial vetor  $\vec{A}$  em termos de ondas planas temos que:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 1 + \frac{i\vec{k} \cdot \vec{r}}{1!} + \frac{(i\vec{k} \cdot \vec{r})^2}{2!} + \dots \approx 1 \quad (3.18)$$

onde o termo constante corresponde ao termo dipolar elétrico, e os termos  $\frac{i\vec{k} \cdot \vec{r}}{1!}$  e  $\frac{(i\vec{k} \cdot \vec{r})^2}{2!}$  correspondem aos termos **quadrupolares e octopolares** que apenas são relevantes para região de altas energias ( $E > 10$  keV), onde o comprimento da órbita do elétron é comparável ao comprimento de onda do raio X. Assim, usando as relações

$$\vec{p} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, H_C] \quad (3.19)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \quad (3.20)$$

podemos reescrever a seção de choque de absorção em uma aproximação dipolar (considerando apenas o termo constante na expansão da onda plana)

$$\sigma = 4\pi\hbar\alpha\omega \sum_f | \langle f | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i) \quad (3.21)$$

Como vimos na seção anterior, o coeficiente de absorção ( $\mu$ ) é a grandeza macroscópica acessível experimentalmente, e este coeficiente pode ser escrito convenientemente em termos da seção de choque como visto na equação Equação 3.3.

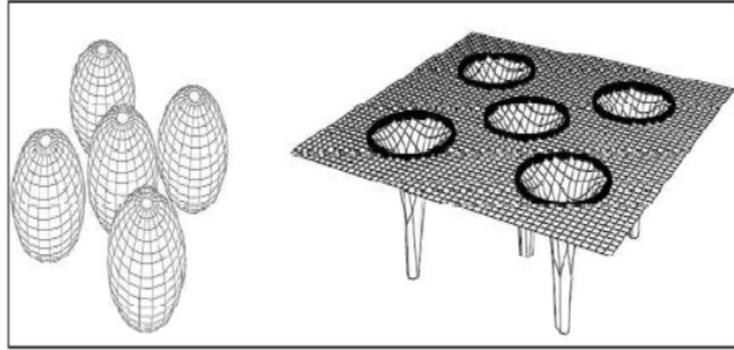
A partir disso, nosso problema agora passa ser a determinação do estado final do fotoelétron excitado. Esta determinação do estado final pode ser feita seguindo dois caminhos diferentes: a **teoria de multipletos** e a teoria de **espalhamentos múltiplos**.

O método de espalhamento múltiplo é uma técnica de resolução da equação de Schroedinger para um potencial qualquer, baseada na redução de um problema de  $N$  elétrons a um problema monoelétrônico. Nesta abordagem, o elétron evolui num potencial médio que leva em conta as interações com outros elétrons e íons. As teorias monoelétrônicas são eficientes no tratamento dos casos de orbitais delocalizados. Portanto, elas são utilizadas no cálculo de bordas de absorção K de metais de transição e bordas L de terras raras.

Por outro lado, vindo da física atômica, a teoria de multipletos designa um formalismo totalmente diferente. É uma abordagem multieletrônica onde são consideradas as camadas semi-preenchidas nos estados inicial e final do processo estudado (fotoabsorção, fotoemissão, etc). Devido ao fato dessa teoria levar em conta efeitos de correlação eletrônica e partir de um modelo atômico, e portanto local, ela se aplica aos casos em que o estado final do fotoelétron é um estado localizado. Esse é o caso para bordas L de metais de transição e bordas M de terras-raras, para as quais o estado final do elétron pertence a bandas  $d$  e  $f$ , respectivamente.

Nesta tese de doutorado trabalharemos com bordas  $L_{2,3}$  de terras raras e actínios e borda K de metais  $3d$ , desta forma faremos uso essencialmente da teoria de espalhamentos múltiplos.

A solução do estado final a partir da equação Equação 3.21 pode ser feita através de duas diferentes abordagens. No método chamado de “Full Potential” o potencial é calculado com o máximo de precisão. Isso gera uma demanda computacional muito grande mas os resultados são mais precisos [45]. Outra possibilidade é usar uma aproximação para o potencial conhecida como “Muffin-Tin”. Nesta aproximação o potencial colombiano é descrito em termos de potenciais esféricos, atribuindo-se a cada átomo da rede um potencial esférico e um potencial constante para a região entre os átomos (região de interstício). Uma representação esquemática dos potenciais no modelo "Muffin-Tin" é apresentada na figura Figura 3.6.



**Figura 3.6.:** Representação esquemática do potencial Muffin-Tin

A partir de agora iremos calcular o estado final utilizando o potencial Muffin-Tin já que esse é o método utilizado pelo programa de cálculo de XAS que utilizamos, o FDMNES [45]. Reescrevendo a Equação 3.21 como:

$$\sigma = 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \sum_f \langle i | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | f \rangle \langle f | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle \delta(E_f - E_i) \quad (3.22)$$

$$\sigma = 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \sum_f \langle i | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} \delta(E - H) \sum_f | f \rangle \langle f | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle \quad (3.23)$$

onde,

$$E = E_f - E_{lig} \quad (3.24)$$

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V \longrightarrow H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} \longrightarrow H = H_0 + V \quad (3.25)$$

nas quais  $E_f$  e  $E_{lig}$  são as energias do fóton incidente e de ligação do elétron no átomo, respectivamente, portanto  $E$  é a energia cinética do elétron arrancado.  $H_0$  é a energia cinética do elétron arrancado e  $V$  é o potencial coulombiano da rede de átomos. O estado final está relacionado ao elétron ejetado do átomo central. Deste modo, o somatório na equação Equação 3.23 não pode ser visto como um conjunto completo já que não estão sendo considerados os estado ligados. Porém, o delta de Dirac impede que existam estados ligados já que  $E - H$  só é zero se a energia do fóton incidente for maior que a energia de ligação do elétron. Com isso, podemos dizer que:

$$\delta(E - H) \sum_f (|f\rangle\langle f|) = \delta(E - H) \quad (3.26)$$

desta forma podemos reescrever a seção de choque como:

$$\sigma = 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} \delta(E - H) | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \quad (3.27)$$

Assim, usando o formalismos das funções de Green<sup>1</sup>, onde

$$G = \frac{1}{E - H + i\eta} \longrightarrow \lim_{\eta \rightarrow 0} G = P \left\{ \frac{1}{E - H} i\pi \delta(E - H) \right\} \longrightarrow \delta(E - H) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G) \quad (3.28)$$

podemos escrever a seção de choque de absorção como:

$$\sigma = 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} \delta(E - H) | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle$$

$$\sigma = 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} \left( -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G) \right) | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \longrightarrow 4\pi \hbar \alpha \omega \text{Im}(\langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} G | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle) \quad (3.29)$$

Podemos mostrar (vide apêndice A desta tese) que  $G$  pode ser expandido em função

---

<sup>1</sup>Uma descrição detalhada da solução da equação de Schrodinger utilizando funções de Green é apresentado no apêndice A desta tese.

de propagadores,

$$G = G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m G_0 + \dots \quad (3.30)$$

onde  $t_n$  é a matriz de espalhamento de cada átomo da rede.

O primeiro termo dessa soma é somente  $G_0$ , que é o propagador do elétron livre, portanto ele descreve o fotoelétron somente sendo propagado para fora do átomo central. Já o segundo termo, possui uma matriz de transição entre dois  $G_0$ , ele representa então o elétron sendo propagado até um vizinho, espalhando no mesmo e voltando para o átomo central (Figura 3.7). Nota-se que essa interpretação pode ser transferida para o terceiro termo, mas agora há o espalhamento em dois vizinhos.

Portanto, escrevemos a seção de choque de absorção em termos de uma expansão em caminhos de espalhamento. Neste ponto precisamos diferenciar os dois regimes existentes no espectro de XAFS. Na região de EXAFS, a energia cinética do fotoelétron é grande em comparação com a energia potencial, fazendo com que os espalhamentos simples sejam mais relevantes ao espectro do que os múltiplos. Além disso, à medida que a ordem do espalhamento aumenta, menos provável ele se torna. Assim, podemos truncar a série descrita na equação Equação 3.30 no termo que nos for conveniente, que tipicamente é em espalhamentos triplos. Entretanto, quando a energia do fotoelétron for pequena, a probabilidade de ocorrer espalhamentos múltiplos é comparável à de ocorrer espalhamentos simples. Com isso, na região de XANES não é possível truncar a série em um termo e precisamos calcular a seção de choque considerando todas as ordens de espalhamento.

Com esta forte dependência entre a região de XANES e o espalhamento múltiplo do fotoelétron, é fácil perceber que informações precisas sobre a distribuição geométrica dos átomos (como ângulos entre ligações e posições atômicas relativas) podem ser obtidas através de uma completa análise de espalhamentos múltiplos, o que nos obriga a utilizar a função de Green com todas as ordens de espalhamento.

Para o cálculo da seção de choque de absorção do espectro de XANES, vamos inicialmente escrever as matrizes  $G_0$  e  $t_n$  utilizando expansão em autofunções dos átomos da rede:

$$G_{0_{LL'}}^{jj'} = \langle \phi_L^j | G_0 | \phi_{L'}^{j'} \rangle (1 - \delta_{jj'}) \quad (3.31)$$



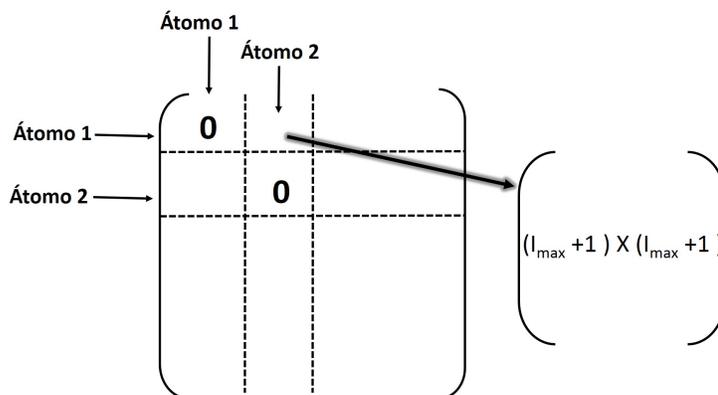


Figura 3.8.: Formato das matrizes  $G_0$  para o cálculo dos espectros de XANES.

### 3.3. Cálculos ab-initio de espectros de absorção

Como visto na seção anterior, a correta interpretação dos dados de XANES exige que a matriz da seção de choque de absorção seja calculada levando-se em conta todas as ordens de espalhamento, o que faz com que seja necessário o uso de códigos capazes de reproduzir os espectros de absorção experimentais. Os códigos de simulação podem ser divididos em duas grande categorias. A primeira é baseada na teoria do multipletto, e usa uma aproximação multieletrônica mas monoatômica [46]. Eles dão uma descrição parametrizada com resultados satisfatórios dos estados localizados, mas não descrevem corretamente os delocalizados. A segunda categoria é formada pelos códigos que utilizam a aproximação multiatômica mas monoelétrica [45, 47, 48], que dão uma descrição correta dos estados delocalizados, mas falham nos casos de altas correlações eletrônicas, onde a interação do estado de buraco e núcleo é forte (por exemplo, o cálculo das bordas  $L_2$  e  $L_3$  dos elementos  $3d$ ). Isto ocorre devido ao tempo relativamente longo associado com o nível localizado, em comparação com o tempo de vida do buraco. Outro aspecto que não é bem descrito por um cálculo na aproximação monoelétrica é o deslocamento dos espectros de absorção. Existem algumas tentativas de se realizar cálculos de absorção de raios x utilizando uma aproximação multiatômica e multieletrônica, com base na teoria do funcional densidade dependente do tempo, a equação de Bethe - Salpeter, ou ainda usando os métodos de multicanal [49]. No entanto, essas abordagens estão ainda na sua fase inicial e exigem uma investigação ainda mais aprofundada.

A parte mais difícil para a obtenção do espectro de absorção é o cálculo dos estados

finais. Tanto as aproximações multiatômica quanto a monoelétrica podem fazer este cálculo nos espaços real ou recíproco. Ambas as abordagens dão bons resultados e são completamente equivalentes, desde que seja garantido que o cluster utilizado para os cálculos no espaço real, e a super célula nos cálculos no espaço recíproco (introduzido devido à ruptura da periodicidade pela criação do buraco no nível de caroço) sejam suficientemente grandes. Neste contexto, ao realizar um cálculo monoelétrico significa que se usa um potencial o qual é responsável pelos efeitos de correlação.

Em todas as abordagens, o roteiro geral do programa é similar: primeiro as informações sobre o material são assimiladas. Depois são calculadas informações de densidade eletrônica e potenciais atômicos. Então os auto-estados do sistema são calculados de acordo com a mecânica quântica. Em seguida, informações adicionais (como acoplamento spin orbita, polarização, etc) são usadas para obter certos tipos de resultados. Por final, os espectros desejados (dentre vários tipos possíveis) são retornados.

As simulações dos espectros de absorção de raio X apresentadas nesta tese foram realizadas utilizando o software FDMNES, o qual têm suas características principais listadas na seção a seguir .

#### 3.3.1. O FDMNES

- Desenvolvido principalmente pelo Prof.: Yves Joly.
- Origem: Institut Néel - Grenoble - França.
- Página na internet: <http://www-cristallo.grenoble.cnrs.fr/fdmnes>
- Publicações correlacionadas: [50, 45]
- Principais regimes de aplicações: – Simulações gerais de espectros XANES; – Simulações de espectros dependentes do magnetismo (XMCD); – Simulações de espalhamento ressonante de raios X; – Simulações dependentes da polarização; – Comparações dinâmicas com dados experimentais dentro das simulações.

Existem duas formas disponíveis no FDMNES para se informar o cluster de átomos para a simulação. A primeira delas consiste em informar apenas a célula primitiva e o grupo cristalográfico, e deixar a cargo do software o cálculo da estrutura completa. O segundo meio para definir o cluster é utilizar a densidade eletrônica calculada por

outro software, no nosso caso o Wien2K [48], de forma que o FDMNES atue no cálculo dos elementos da matriz de transição de absorção e assim determinar os espectros de XANES/XMCD.

A simulação dos espectros de XAS, também poder ser feita através de duas técnicas de cálculos monoelétrônicos. Uma delas se baseia no método de diferenças finitas (FDM: do inglês *Finite Difference Method*) para resolver a equação de Schrödinger. Desta forma, não é necessário usar a aproximação muffin-tin para o potencial, que aqui apresenta uma forma livre no cálculo. O outro método utilizado é o FMS usando a aproximação muffin-tin, que é o que usamos neste trabalho e também o comumente usado em outros programas de simulação como o caso do mais conhecido deles, o FEFF. Apesar da aproximação Muffin-Tin ser menos eficiente, ela é mais "barata" computacionalmente.

Uma característica do FDMNES, que o distingue dos demais softwares de simulação, é que ele considera efeitos de polarização e contribuições do magnetismo, possibilitando a simulação de efeitos de dicroísmo (natural e magnético) de forma precisa. Um ponto muito importante do FDMNES é que ele faz simulações de fatores de estrutura e intensidades de espectros de difração anômala e ressonante de raios X (DAFS e RXS).

## 4. Aparato experimental

Neste capítulo faremos uma breve descrição dos métodos de preparação das amostras utilizadas nesta tese e das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de suas propriedades físicas. Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram crescidas e tiveram suas propriedades magnéticas (tipo de ordenamento, momento efetivo e etc) determinadas no Laboratório de Metais e Ligas (LML) da UNICAMP. Os experimentos de difração de raios X para a obtenção da estrutura cristalina foram realizados no Laboratório Multiusuário (LaMult) do IFGW e no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). As medidas de espectroscopia de absorção de raio X para estudar os fenômenos de hibridização em compostos à base de Urânio foram feitas na linha de luz DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os efeitos da pressão física nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  foram feitos nas linhas de luz 16ID-B e 4ID-D do *Advanced Photon Source*(APS) em Argonne nos EUA.

### 4.1. Preparação das amostras

A pesquisa em física da matéria condensada busca, de forma geral, novos materiais em que se observem propriedades físicas interessantes e não usuais. A escolha de uma determinada técnica de crescimento depende basicamente da combinação entre as propriedades do material a ser processado e a aplicação pretendida. Nesta tese os compostos à base urânio foram preparados em sua forma policristalina através da fusão em forno de arco, enquanto o composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  foi preparado na forma de monocristais utilizando a técnica de fluxo metálico, devido principalmente à alta reatividade com o ar do íon de Európio. Uma breve descrição destes dois métodos de preparação de ligas metálicas é dada a seguir.

## Fusão em forno de arco

As amostras policristalinas foram preparadas no próprio Laboratório de Metais e Ligas (LML) da UNICAMP, por fusão em forno de arco.

Na técnica de fusão em forno de arco as quantidades estequiométricas de cada elemento (com grau de pureza  $\geq 99.99\%$ ) são cortadas e colocadas no forno sob atmosfera de Argônio. Os materiais são então fundidos em um forno a arco voltaico, que consiste em uma descarga elétrica de alta potência que se mantém devido a uma diferença de potencial elétrico entre uma ponta de tungstênio e o cadinho de cobre, resfriado a água, que suporta a amostra. Esse forno suporta a fundição de materiais com pontos de fusão superiores a  $4000^{\circ}\text{C}$ . Para obter uma melhor homogeneização do composto, a amostra é virada e fundida novamente, e este processo é repetido por três ou quatro vezes. São confeccionadas amostras com massas entre 0,5g a 1g. A perda de massa durante o processo de fusão pode ser desprezada, sendo usualmente inferior a 1% da massa da amostra. Após a fusão as amostras são seladas em tubo de quartzo sob atmosfera de Argônio, em seguida submetidas a um tratamento térmico. Os objetivos principais da realização destes tratamentos térmicos é a diminuição de tensões decorrentes da alta variação de temperatura no processo de fusão bem como a eliminação de gradientes de composição presentes em uma mesma fase sólida.

## Método de fluxo metálico

Recentemente a técnica de crescimento de monocristais por fluxo metálico tem sido empregada com bastante sucesso para se obter grande número de materiais, principalmente no caso de compostos intermetálicos. O processo de crescimento por fluxo metálico é uma rota relativamente fácil para se obter monocristais de alta qualidade. A técnica consiste basicamente em crescer amostras monocristalinas cujos constituintes são embebidos em um solvente de baixo ponto de fusão[51, 52]. Ela apresenta duas grandes vantagens, que são:

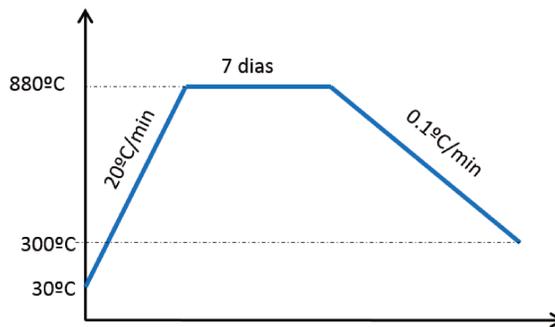
- i) Materiais podem ser crescidos em temperaturas abaixo do seu ponto de fusão, produzindo assim materiais com menos defeitos e muito menos tensão térmica.
- ii) O metal fundido usado como fluxo oferece um ambiente limpo para o crescimento, uma vez que ele geralmente segrega as impurezas.

Neste método os elementos químicos na estequiometria desejada são colocados em um cadinho de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o qual, em geral, reage pouco com o fluxo fundido.

Os materiais com maior ponto de fusão são colocados no fundo para que os compostos com baixo ponto de fusão, ao fundirem, incorporem-nos ao líquido. Para evitar a oxidação, os materiais são selados em um tubo de quartzo sob atmosfera de Argônio. Existem dois diferentes procedimentos para remoção do fluxo dos cristais: o químico e o mecânico. No processo químico utiliza-se o princípio da corrosão, onde são usados reagentes que atacam apenas o fluxo, deixando intacto o composto crescido, como no caso de fluxo de Alumínio. No método mecânico é utilizada uma centrífuga, onde o fluxo deve estar ainda fundido. Durante a centrifugação o material é filtrado por lã de quartzo, separando o fluxo dos cristais.

A partir da técnica de crescimento por fluxo metálico se obtêm bons cristais em um tempo relativamente curto. O que determina esse tempo é a taxa de resfriamento do forno, que deve ser lenta o suficiente para permitir o crescimento de cristais grandes, com morfologia bem definida e livres de defeitos.

Neste trabalho os monocristais de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  foram sintetizados utilizando a técnica de fluxo metálico, onde utilizamos o estanho (Sn) como fluxo. Para o processo de crescimento utilizamos uma razão composto/fluxo de 1:20 e o tratamento térmico adotado está representado na figura abaixo, da mesma forma que reportado em [53].



**Figura 4.1.:** Tratamento térmico utilizado para o crescimentos das amostra de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ .

## 4.2. Caracterização Estrutural

Uma vez sintetizadas as amostras, estas são primeiramente estudadas por difração de pó de raios X, com o objetivo de determinar a fase cristalina e os parâmetros de rede. Nesse procedimento, a amostra é triturada em um almofariz e depois o

pó resultante é colocado em uma lâmina de vidro, a qual irá no equipamento de medida. Para obtenção dos difratogramas em temperatura ambiente, utilizamos um difratômetro Brucker, do Laboratório Multiusuários (LaMult) do IFGW na geometria Bragg-Brentano com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ . As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, entre os ângulos  $20^\circ < 2\vartheta < 90^\circ$ , com um passo de  $0.02^\circ$  e com um tempo de aquisição de 2 a 4 segundos por ponto. Os experimentos de difração em baixas temperaturas  $T \geq 15$  K foram feitos no laboratório de difração de raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), na mesma configuração dos experimentos feitos em temperatura ambiente, em colaboração com o Dr. Flávio Garcia

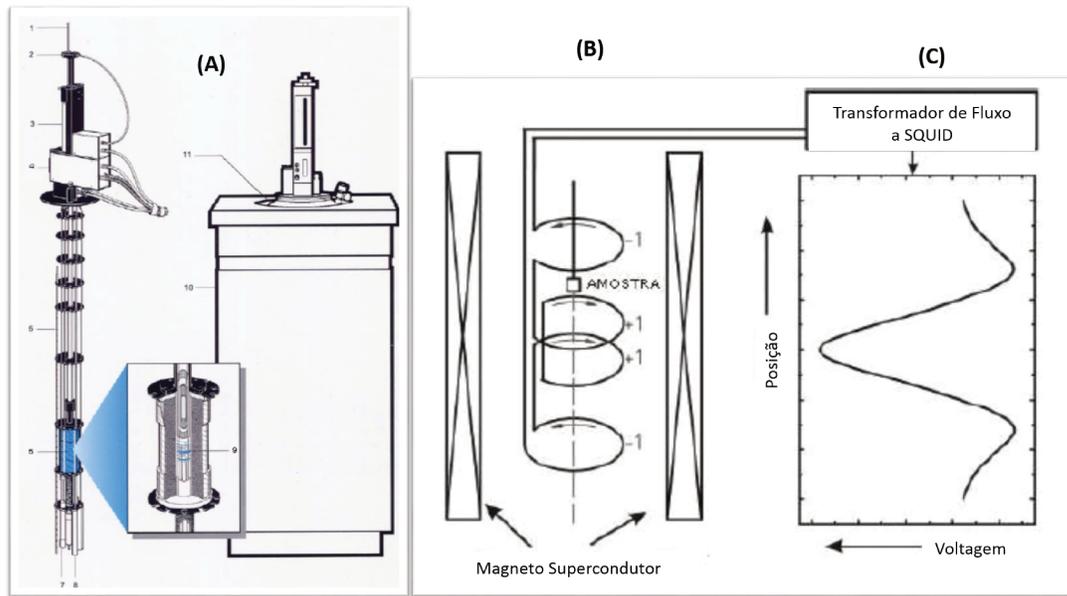
Os difratogramas medidos foram comparados com os de bancos de dados para confirmar a fase desejada e parâmetros de rede foram obtidos analisando-se as posições dos picos de difração, através do método de Rietveld.

### 4.3. Medidas de Magnetometria

As medidas magnéticas que serão apresentadas nesta tese de doutorado foram realizadas em dois equipamentos comerciais fabricados pela empresa Quantum Design: o PPMS (*Physical Properties Measurement System*) e o MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*).

Nestes equipamentos o material é colocado em um campo magnético constante, de modo que a amostra no caso de ser magnética tenha seus spins alinhados com o campo e, assim, o momento de dipolo da amostra crie um campo magnético em torno dela. Conforme a amostra se move, gera-se uma força eletromotriz (Lei de Faraday) nas espiras condutoras, que é proporcional ao momento magnético da amostra. Em outras palavras, o efeito indutivo da variação de fluxo magnético afeta a corrente de forma precisamente mensurável, permitindo determinar a variação de fluxo e, portanto, o momento magnético da amostra. No equipamento MPMS essa corrente pode então ser conduzida por fios supercondutores a um sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica - *Superconducting Quantum-Interference Device*), o qual age basicamente como um conversor de corrente-tensão extremamente sensível. Pela comparação com um sinal de uma amostra com um momento conhecido (geralmente Paládio), o equipamento é capaz de fornecer o valor para a magnetização do material. O princípio de funcionamento do sensor SQUID é baseado no comportamento da jun-

ção Josephson, um dispositivo baseado no efeito de tunelamento proposto por B.D. Josephson[54], que consiste de um anel supercondutor com duas junções Josephson no caminho percorrido pela corrente. O sensor SQUID permite a determinação de momentos com extrema exatidão e sensibilidade ( $> 10^{-6}$  emu).



**Figura 4.2.:** a) Esquema do Magnetômetro SQUID MPMS-5 (Quantum Design), contendo os seus principais componentes: 1 - Suporte de amostra; 2 - Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hélio; 6 - Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 - Espiras de detecção; 10 - Gabinete do Dewar; 11 - Dewar. ; b) Geometria das bobinas de detecção; c) sinal de resposta do sensor SQUID da posição em função da voltagem de saída. Figura adaptada da referência [6]

O PPMS, diferentemente do MPMS, não possui um sensor SQUID e funciona apenas com bobinas coletoras (*pickup coils*), e sua sensibilidade é maior que  $10^{-4}$  emu. Além disso, o PPMS é do tipo VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Nesses casos, a amostra move-se rapidamente, com uma frequência típica de 40 Hz, em torno de uma pequena distância, da ordem de poucos milímetros. Diferentemente, no MPMS o material percorre poucas vezes uma distância maior, em torno de alguns centímetros, porém lentamente. Em ambos os equipamentos, o campo magnético externo é gerado por um magneto supercondutor, constituído por uma bobina supercondutora que,

no modo permanente, produz um campo bastante estável e homogêneo na região de varredura da amostra.

## 4.4. Experimentos sob alta pressão

Nesta tese de doutorado propriedades estruturais, de valência e magnéticas do composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  foram estudadas sob pressão utilizando-se as técnicas de difração e espectroscopia de absorção de raio X. Os experimentos foram realizados no Advanced Photon Source (APS), Chicago - EUA e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas-SP. Iremos nesta seção apresentar brevemente os arranjos experimentais utilizados para a realização destes experimentos sob altas pressões no APS. Os experimentos sob altas pressões realizados no LNLS envolveram instrumentações implementadas durante este trabalho de doutorado. Estas instrumentações estão descritas com mais detalhes no Capítulo 5.

### 4.4.1. Difração de Raio X

Experimentos de difração de raios X sob pressão física foram feitos na linha de luz 16ID-B no *Advanced Photon Source* (APS) e na linha de luz XDS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Em ambas as linhas foram usadas células de pressão simétricas como as mostradas na Figura 4.3. A pressão nos experimentos de difração foram determinadas de duas maneiras distintas: a partir da fluorescência do rubi e pela medida do difratograma de grãos de Au, que é um metal com a equação de estado bem definida e, portanto, um bom calibrante.

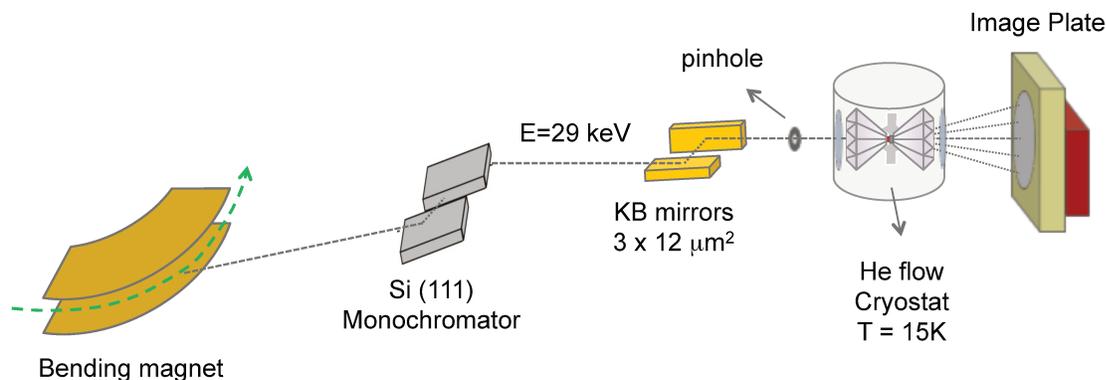
Os experimentos no APS foram feitos usando raio-X monocromático com comprimento de onda de  $\sim 0.4\text{\AA}$  (30keV). Para essa energia os efeitos de atenuação do feixe de raio X pelo diamante são desprezíveis e a abertura angular da célula que é da ordem de  $22^\circ$ , é suficiente para a observação de picos de difração para a indexação das estruturas cristalinas.

Para se atingir altas pressões, é necessário que o tamanho da amostra seja tipicamente menor que  $200\mu\text{m}$ . Desta forma, é importante que o feixe de raio-X seja menor que o tamanho da amostra. Na linha 16IDB do APS o feixe de raio X é focado utilizando um espelho Kirkpatrick-Baez (K-B) e tem tamanho de aproximadamente  $10\mu\text{m}$ . Um esquema da linha 16ID-B do APS está mostrado na Figura 4.4. O pequeno



**Figura 4.3.:** Células de pressão de diamante usadas para a realização dos experimentos de XRD no composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ .

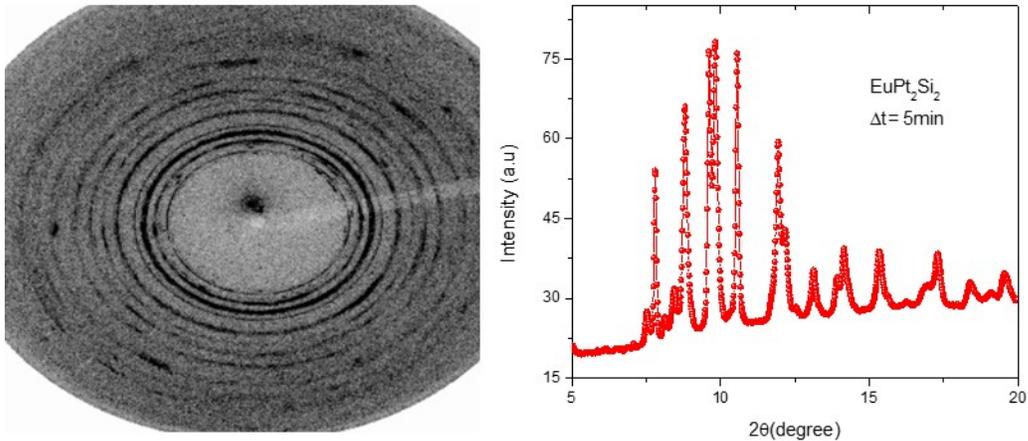
tamanho do feixe de raio-X reduz os problemas com inomogeneidades de pressão, no entanto, o experimento é feito apenas com alguns grãos do material, o que em muitos casos faz com que os difratogramas apresentem uma forte direção preferencial o que dificulta a sua análise. Os difratogramas foram coletados com um detector de área (MAR345), tipicamente com tempo de exposição menor do que 5 minutos.



**Figura 4.4.:** Esquema da linha de luz 16ID-B do APS utilizada para os experimentos de difração como função da pressão e da temperatura.

Antes de cada medida, um padrão de  $\text{CeO}_2$  é sempre medido para a calibração dos parâmetros de medida (energia, distância e posição do feixe). A imagem bidimensional da amostra é integrada com auxílio do software FIT2D [55] nos dando o difratograma da intensidade do feixe difratado como função do ângulo de difração

( $2\theta$ ). A Figura 4.5 mostra um exemplo de uma imagem do difratograma obtido para a amostra de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  em 7 K sob pressão de 14 GPa e o correspondente difratograma integrado pelo programa FIT2D.



**Figura 4.5.:** Difratograma da amostra de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  na temperatura de 7 K sob pressão de 14 GPa

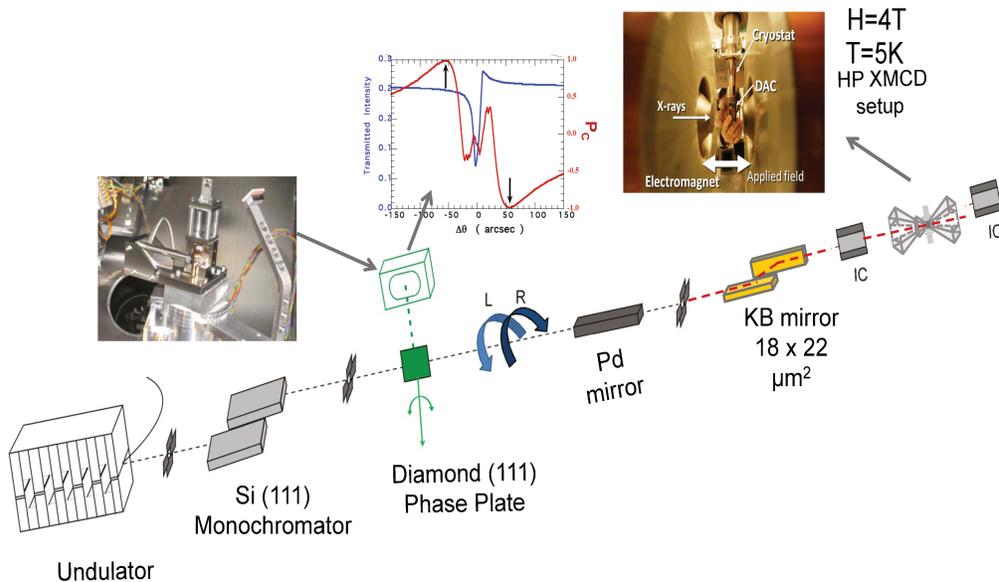
#### 4.4.2. XANES e XMCD

Os experimentos de XANES e XMCD sob pressão na amostra de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  foram feitos na linha de luz 4ID-D do APS. Um esquema do setup experimental utilizado para a realização dos experimentos é mostrado na Figura 4.6. O feixe de raio-X linearmente polarizado inicialmente foi monocromatizado através de um monocromador de duplo cristal de Si(111) e então convertido em circularmente polarizado por meio de um cristal de diamante retardador de fase [56]. O espelho toroidal de Pd foi usado para fazer o foco do feixe de raio X na posição das fendas. O tamanho do feixe foi ainda mais reduzido para aproximadamente  $12\mu\text{m}$  com o uso de espelhos K-B, sem que a intensidade do raio-X fosse diminuída. Um magneto supercondutor e um criostato de fluxo de hélio foram utilizados para conseguir campos magnéticos de 4 T e temperaturas de até 5 K.

Idealmente, mudar a direção de aplicação do campo magnético é equivalente à mudança na direção de polarização do feixe de raio X. O sinal de XMCD para campos magnéticos opostos deve ter mesma amplitude, mas com o seu sinal invertido. No entanto, em experimentos é comum a existência de artefatos no sinal de dicroísmo

oriundos de gradientes de pressão e campo na amostra e de diferenças entre as intensidades de polarização. Para eliminarmos esses artefatos, um campo de 4 T foi inicialmente aplicado e os espectros de absorção foram medidos com as helicidades (circular à direita ou circular à esquerda) do raio X sendo alterada a uma frequência de 12 Hz. Então o campo magnético foi alterado para -4 T e os espectros de absorção para diferentes helicidades foram novamente coletados. O sinal de XMCD final foi então obtido pela subtração dos sinais de XMCD obtidos para os campos magnéticos opostos dividido por 2.

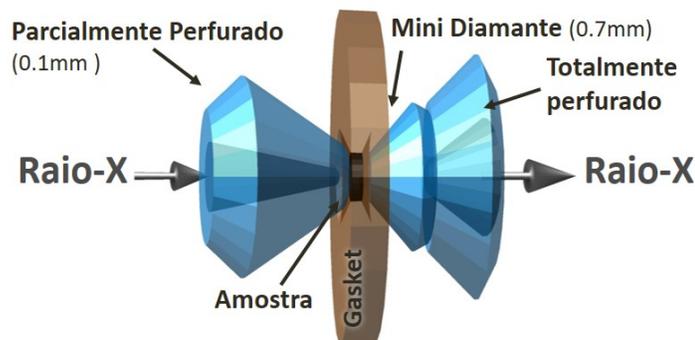
Para experimentos de espectroscopia de absorção de raio X, os fótons precisam atravessar os dois diamantes. No entanto, em determinadas energias, seguindo a lei de Bragg, ocorre a difração de algum plano cristalino dos diamantes que são monocristalinos, resultando em mudanças na direção de propagação do raio X fazendo com que os fótons correspondentes não atinjam o detector, o que fará com que apareçam picos espúrios no espectros de XAS, que denominamos de "glitches". Para a redução deste "problema" a célula de pressão foi cuidadosamente rotacionada afim de minimizar os efeitos dos picos de Bragg dos diamantes sobre o espectro de absorção.



**Figura 4.6.:** Esquema experimental da linha de luz 4ID-D do APS utilizada para a realização dos experimentos de XANES e XMCD sob pressão na mostra de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ .

Outro importante "problema" ao se usar células de pressão de diamante para ex-

perimentos de absorção de raios X é a forte atenuação dos fótons ao atravessar os diamantes na região de baixas energias, o que acarreta em uma diminuição da sensibilidade e aumento do tempo de coleta de dados dos experimento. Para aumentar a transmissão, utilizamos uma montagem com um mini diamante (espessura  $<1$  mm) colado sobre um diamante totalmente perfurado de um lado e um diamante parcialmente perfurado (espessura de  $\approx .2$  mm) de outro (ver Figura 4.7). Com essa configuração de diamantes a transmissão do feixe de raio X para a borda  $L_3$  do Európio (6.97 keV), borda de menor energia em que fizemos experimentos, é de aproximadamente 19%.



**Figura 4.7.:** Esquema do arranjo de diamantes utilizando um mini diamante colado sobre um diamante totalmente perfurado de um lado e de outro um diamante parcialmente perfurado. Esta configuração diminuiu a atenuação do raio X ao atravessar a célula de pressão.

Uma vez que o espaço de amostra entre os polos do ímã supercondutor é de aproximadamente 4 cm, a célula de pressão para a realização dos experimentos de XMCD tem que ter um diâmetro menor do que esse. Nos experimentos feitos na amostra de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ , nós usamos uma mini célula de diamantes com 16 mm de diâmetro externo. Uma foto da célula utilizada para este experimento é mostrada na Figura 4.8. Devido às dimensões reduzidas desta célula, não existe um sistema para que a aplicação de pressão ocorra em baixas temperaturas. Desta forma para a aplicação de cada ponto de pressão, a célula teve de ser aquecida até a temperatura ambiente.



**Figura 4.8.:** Mini célula de diamantes utilizada para experimentos de XMCD na linha 4ID-D do APS.



# 5. Novas Instrumentações para experimentos sob altas pressões

Um parte importante deste trabalho de doutorado foi dedicado à implementação de novas instrumentações no LNLS que permitissem a realização de experimentos sob altas pressões utilizando radiação síncrotron. Neste capítulo serão descritas as instrumentações para experimentos de dicroísmo circular magnético e difração de raios X sob pressão. Ambos se encontram em funcionamento no LNLS e já atendem a comunidade científica brasileira.

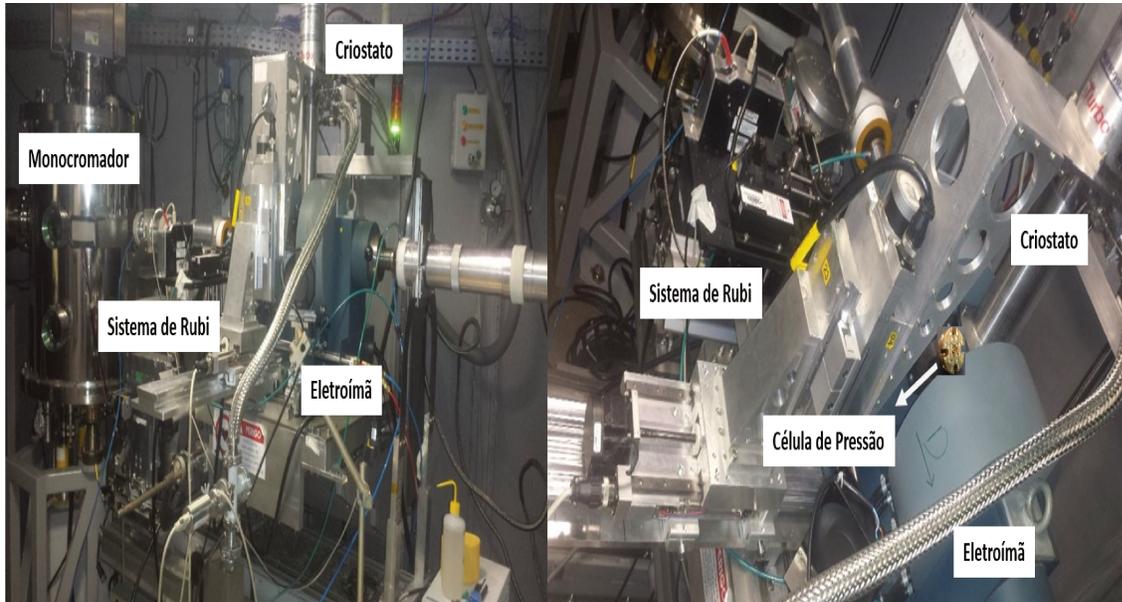
## 5.1. Medidas de XMCD

Dicroísmo circular magnético (XMCD) é a diferença entre os espectros de absorção de raios-X obtidos com polarização circular à esquerda e à direita. O sinal de XMCD é, portanto, proporcional ao momento magnético do átomo absorvedor. Desta forma têm-se que o XMCD é uma forma de medida das propriedades magnéticas de um material com seletividade ao elemento químico e ao orbital eletrônico, que o torna uma técnica extremamente útil para diferentes tipos de estudo de magnetismo em geral. No regime de raios-X duros a técnica XMCD apresenta a vantagem adicional de ser sensível a propriedades de bulk e poder ser aplicada em sistemas sob altas pressões utilizando células de diamante. A aplicação de pressão física é um dos mais efetivos meios para o estudo dos mecanismos de interação de troca nos compostos magnéticos. As modificações provocadas pela pressão nas distâncias interatômica podem induzir alterações nas estruturas cristalográficas, nos ângulos de ligação e na densidade eletrônica próxima ao nível de Fermi, que acarretarão em expressivas transformações nas propriedades magnéticas. As medidas de XMCD sob pressão exigem que o feixe de raio X possa ser focado e tenha uma alta estabilidade para que possa sondar amostras

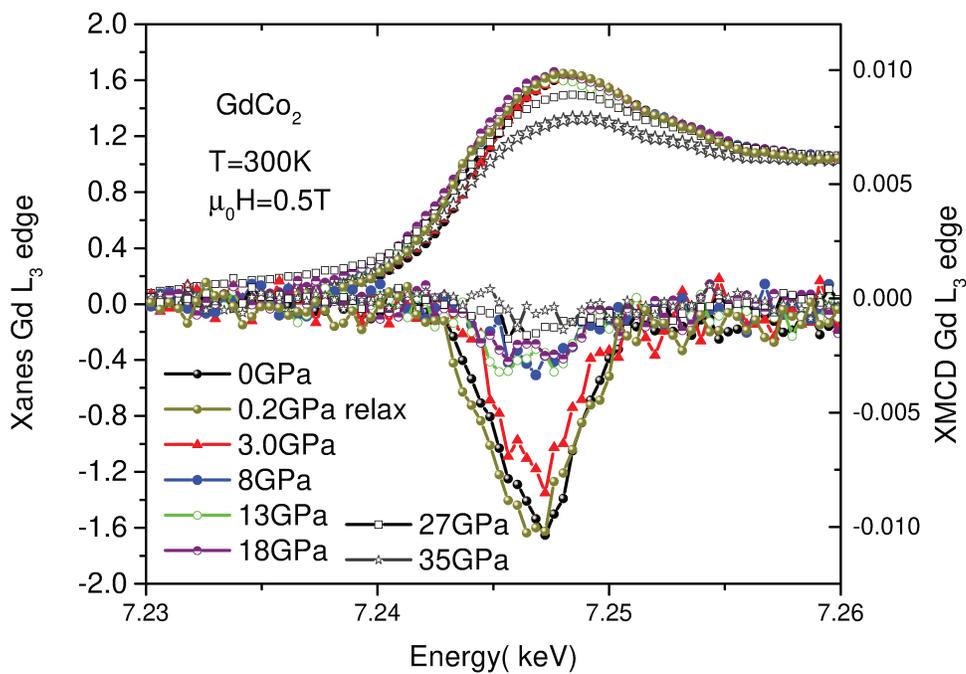
menores do que  $150 \mu\text{m}$  (tamanho médio do furo do gasket onde a amostra é colocada na célula de pressão de diamantes). No LNLS a linha de luz que apresenta essas duas características essenciais para o experimento de XMCD sob pressão é a linha de luz DXAS[57].

Os experimentos de XMCD sob pressão apresentados nesta tese foram realizados no APS nos EUA devido à, indisponibilidade de tal instrumentação no LNLS. Para superar esta limitação e assim abrir novas oportunidade de pesquisa no LNLS durante esta tese de doutorado nós trabalhamos na instalação/comissionamento de uma nova instrumentação para realização de XANES e XMCD sob pressão física na DXAS. Neste novo arranjo experimental um eletroímã Bruker foi utilizado que, por se tratar de um equipamento robusto (massa de aproximadamente 300 kg), como podemos ver na Figura 5.1, aumentou em muito a estabilidade dos experimentos de XMCD. Os polos deste eletroímã foram furados em seu centro para que o feixe de raio-X pudesse atravessá-lo e atingir a amostra que é colocada dentro da célula de pressão entre os polos do eletroímã. A pressão pode ser determinada através da fluorescência de um pedaço de rubi que é colocado junto da amostra dentro da célula de pressão, e medido ao mesmo tempo do experimento de espectroscopia. Nesta configuração, Figura 5.1, hoje são possíveis a realização de experimentos de XANES e XMCD sob pressão de até 50GPa no intervalo de temperatura de 10K a 350K com um campo magnético de até 0.5T.

Na Figura 5.2, nós mostramos a primeira medida feita na DXAS de XANES e XMCD sob pressão física na borda  $L_3$  do Gadolínio no composto  $\text{GdCo}_2$ . Para pressões maiores do que 18 GPa o espectro de XANES apresenta uma redução de sua linha branca indicando uma diminuição do número de estados desocupados  $5d$  do Gadolínio, ou seja, um aumento da hibridização entre os níveis  $4f/5d$ . Já o sinal de XMCD decresce abruptamente até 8 GPa, depois permanece praticamente constante no intervalo entre 8 GPa e 23 GPa e se reduz a zero para pressões maiores do que 27 GPa. Essas alterações são reversíveis como pode se ver na medida de XMCD feita após o relaxamento da célula. Este comportamento mostra que a aplicação de pressão afeta fortemente o mecanismo de interação de troca deste material.



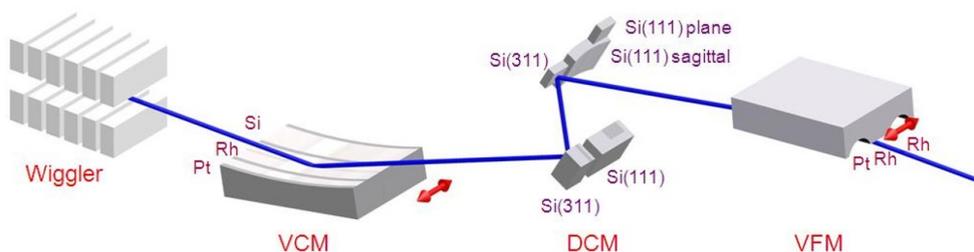
**Figura 5.1.:** Foto da montagem experimental para experimentos de dicroísmo circular magnético sob pressão física desenvolvida na linha de luz DXAS.



**Figura 5.2.:** Sinal de XANES e XMCD como função da pressão física do composto de  $\text{GdCo}_2$  como função da pressão aplicada. A pressão com o termo "relax" indica a medida feita após a pressão ser relaxada e mostra que o processo de colapso do magnetismo é reversível neste caso.

## 5.2. Medidas de Difração sob pressão

A realização de experimentos de difração sob altas pressões utilizando células de diamante exige que o mesmo ocorra em altas energias ( $E > 20$  keV) uma vez que as células de diamante só nos permitem uma abertura angular de aproximadamente  $25^\circ$ . No Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) a única linha de luz que permite a realização de experimentos acima de 20 keV é a linha XDS (X Ray Diffraction and Spectroscopy). Um esquema com os elementos ópticos da linha XDS é mostrado na Figura 5.3.

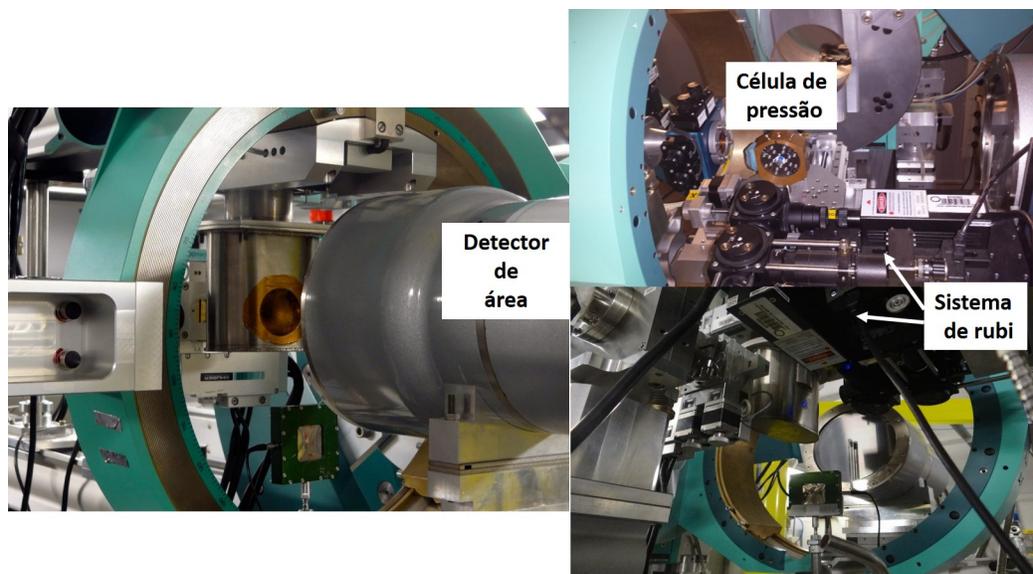


**Figura 5.3.:** Visão esquemática da linha de luz XDS do LNLS

O setup experimental montado para medidas de difração de raio X como função da pressão está mostrado na Figura 5.4. O tamanho original do feixe na XDS é de aproximadamente  $400 \mu\text{m} \times 2 \text{mm}$ . Como estamos interessados que este feixe atinja uma região de amostra de aproximadamente  $100 \mu\text{m}$ , dois conjuntos de fendas foram colocados a 10 cm e 25 cm da amostra para colimar e limitar o feixe. O feixe difratado é coletado por uma câmara CCD RAYONIX posicionada a 10 cm da célula de pressão.

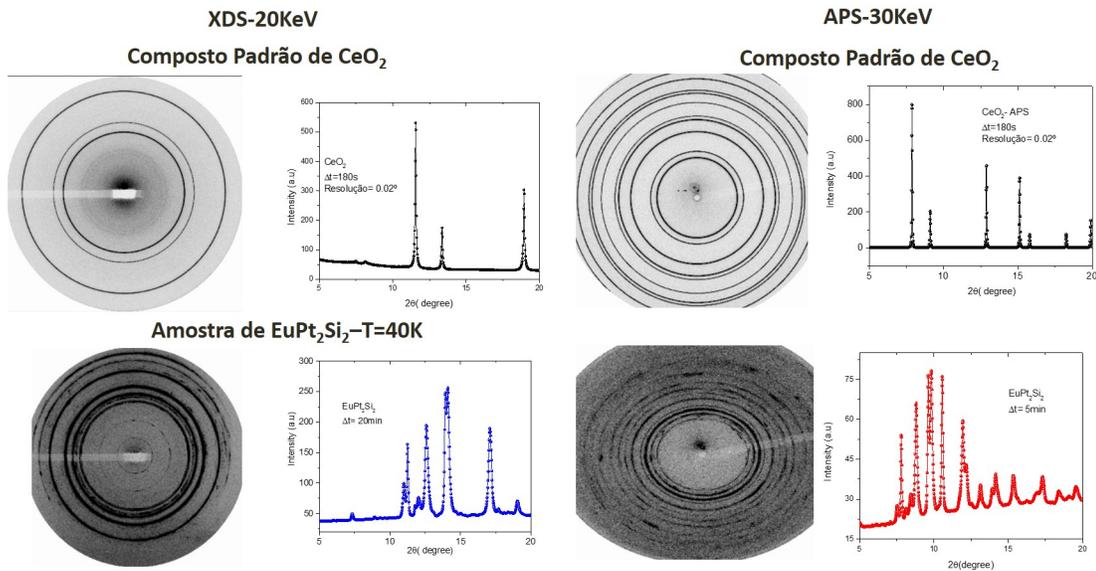
A configuração com duas fendas nos permite ter um feixe de tamanho total de  $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ . Embora o fato de termos um feixe relativamente grande para experimentos em altas pressões, o que limita a pressão máxima em aproximadamente 50 GPa. Esse feixe um pouco maior faz com que a quantidade de amostra difratada seja maior, o que em outras palavras significa que uma quantidade maior de grãos irão difratar e, portanto, os efeitos de direção preferencial serão reduzidos melhorando assim a qualidade dos dados e facilitando sua análise por meio de refinamento Reitveld.

A Figura 5.5 mostra uma comparação entre experimentos realizados no APS na linha 16ID-B e as medidas realizadas na linha XDS do LNLS. Podemos observar que, por trabalharmos em uma faixa de energia mais baixa nos experimentos realizados no



**Figura 5.4.:** Fotos do arranjo experimental para experimentos de XRD sob pressão física desenvolvido para a linha de luz XDS do LNLS

LNLS, o número de picos observados é menor, no entanto a resolução e intensidade dos difratogramas obtidos são bastante similares. Na seção a seguir nós iremos apresentar os resultados obtidos para o composto de  $\text{EuGa}_4$  onde fica claro a qualidade dos dados obtidos no setup XDS e como esta instrumentação pode ser útil para o entendimento dos efeitos de pressão nas propriedades cristalográficas dos mais diversos materiais.



**Figura 5.5.:** Comparação entre as medidas de difração de raio-X, de uma amostra padrão de  $\text{CeO}_2$  em pressão ambiente, e do composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  sob pressão física realizadas na linha luz XDS do LCLS e na linha 16BM-D do APS.

### 5.2.1. Estudo da estrutura cristalina do composto $\text{EuGa}_4$

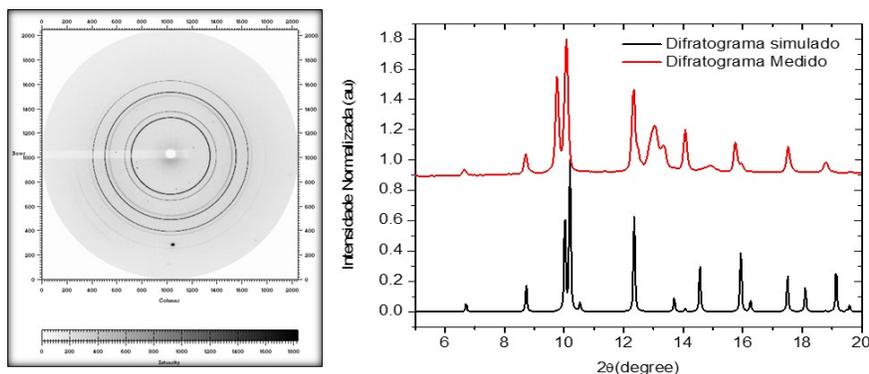
O composto  $\text{EuGa}_4$  foi descoberto a algumas décadas, no entanto muito pouco foi feito para se entender suas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas. O composto cristaliza-se com estrutura tetragonal do tipo  $\text{BaAl}_4$  e grupo especial  $I4/mmm$ , onde planos de Eu e Ga estão alternados. Esta configuração dá origem a uma estrutura muito estável em que substituições no sítio do Ga não são possíveis. Ao mesmo tempo, modificações na estrutura eletrônica podem causar significativas alterações nas propriedades físicas macroscópicas do composto. Essas alterações podem ocorrer por meio de contrações na rede cristalina que podem ser obtidas por meio de substituições químicas no sítio do Európio ou através de pressão física externa aplicada. Recentemente nós mostramos que no composto  $\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ga}_4$  [58] (pressão química através da substituição de Eu por Yb), ao aplicarmos pressão externa é induzida uma mudança de valência em ambas as terras raras ( $2+$  para  $3+$ ) e o ordenamento magnético, que à pressão ambiente é antiferromagnético se torna ferromagnético para pressões acima de 5 GPa.

Para entender se as alterações eletrônicas por nós observadas tem relação com mu-

danças na estrutura cristalina do composto, foram realizados experimentos de difração como função da pressão no Laboratório Nacional de Luz Síncroton, na linha de luz XDS. Os difratogramas foram adquiridos com comprimento de onda de  $0,49560 \text{ \AA}$  usando um detector RAYONIX SXS 165. As imagens foram integradas usando o software FIT2D.

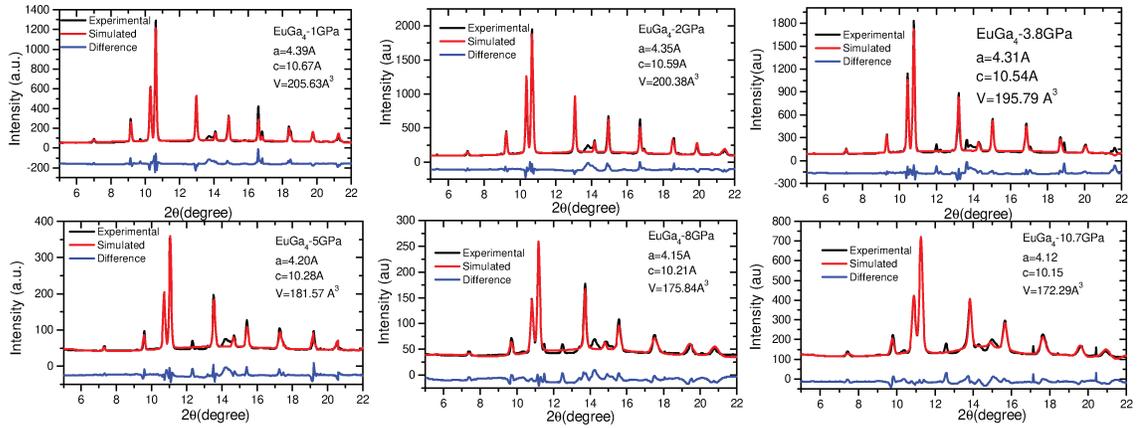
As amostras foram carregadas em uma célula de diamante, usando diamantes de  $600 \mu\text{m}$  de culeta. Foram utilizados gaskets de aço inox que foram pre-identados para uma espessura de  $90 \mu\text{m}$  e um furo de  $230 \mu\text{m}$  foi feito no meio da indentação. Uma mistura 4:1 metanol-etanol foi utilizada como meio hidrostático. A pressão foi calibrada a partir da fluorescência de um pequeno pedaço de rubi colocado junto com a amostra (aproximadamente  $20 \mu\text{m}$ ).

O difratograma obtido para a amostra de  $\text{EuGa}_4$  sob pressão de  $0.8 \text{ GPa}$ , junto com o difratograma simulado gerado pelo software Powder Cell para a amostra a pressão ambiente, estão mostrados na Figura 5.6. O pico extra que aparece em 13 graus é um pico do Gasket de aço inox usado na preparação da célula de pressão.



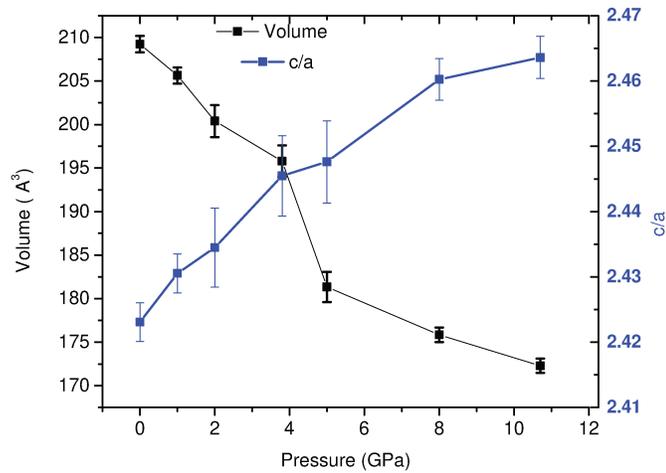
**Figura 5.6.:** (Esquerda) Imagem obtida no experimento de difração na CCD Rayonix. (Direita), Difratograma obtido da integração da figura à esquerda (vermelho) junto com a simulação do difratograma gerada pelo software powder cell (preto).

A Figura 5.7 mostra os difratogramas para as diferentes pressões estudadas, todos à temperatura ambiente, para o composto de  $\text{EuGa}_4$ , juntamente com os difratogramas simulados através do método de Rietveld usando o software GSAS.



**Figura 5.7.:** Difratomogramas experimentais e simulados pelo método Rietveld do composto  $\text{EuGa}_4$  para diferentes pontos de pressão.

Utilizando-se do método de Rietveld determinou-se os parâmetros de redes para o composto como função da pressão. A Figura 5.8 mostra o comportamento dos parâmetros de rede e do volume da rede cristalina como função da pressão. Pode se notar nesta figura que a amostra sofre uma abrupta redução de volume em 4 GPa. Esta redução abrupta de volume está relacionada com a mudança de tipo de ordenamento magnético, de antiferromagnético para ferromagnético, observada por nós anteriormente[58].



**Figura 5.8.:** Comportamento da razão entre os parâmetros de rede ( $c/a$ ) e do volume da célula unitária como função da pressão obtidos a partir do refinamento Rietveld.

## **Parte II.**

### **Uso de altas pressões no estudo de compostos a base de terras raras**



# 6. Composto $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$

## 6.1. Introdução

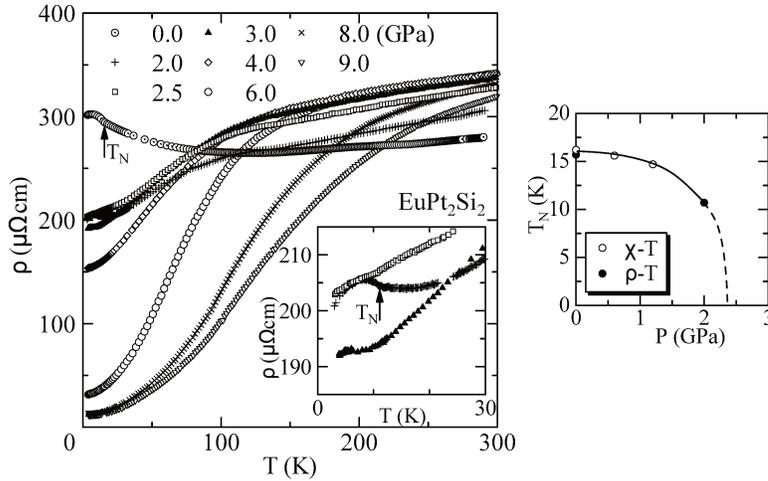
O colapso do magnetismo em sistemas com íons de terras raras desperta grande interesse pela sua correlação com a competição de fenômenos como efeito Kondo e interação RKKY que dão origem a uma variedade de exóticos fenômenos físicos, tais como: supercondutividade não convencional, comportamento de *non-Fermi Liquid* e fenômenos de valência mista.

O composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  que cristaliza na estrutura tetragonal do tipo  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ , apresenta um ordenamento antiferromagnético, com temperatura de Néel ( $T_N$ ) de 15 K. Experimentos de Mossbauer indicam que o íon de Európio neste material é essencialmente divalente, no entanto, o valor do *Isomer Shift* determinado pelo espectro Mossbauer (-8.1 ms) está um pouco deslocado em relação à posição de outros compostos divalentes antiferromagnéticos como, por exemplo, o composto de  $\text{EuPd}_2\text{Si}_2$  (-11.4 ms) [59]. Além disso, foi observado acima de  $T_N$  um pico largo fortemente dependente da temperatura, de origem desconhecida até o momento. Tais comportamentos nos espectros de Mossbauer sugerem que esse composto possa apresentar instabilidades de valência. Uma vez que o íon de Eu divalente é maior em volume do que o trivalente, espera-se que a aplicação hidrostática de pressão possa desestabilizar o estado divalente e, conseqüentemente, o antiferromagnetismo, induzindo assim um novo estado fundamental não magnético. Experimentos feitos com a substituição química (pressão química: substituição de Pt por Ni), realizados por Mitsuda et.al. [60], mostraram que as alterações estruturais causadas pela troca de Pt por Ni destroem o magnetismo destes materiais, confirmando as expectativas de que existe uma forte dependência das propriedades eletrônicas e magnéticas nesta classe de materiais com o volume da célula unitária. O comportamento da resistividade como função da temperatura para pressões de até 9 GPa feitos por Mitsuda et. al. [7], mostrados

na Figura 6.1, revelaram que para pressão ambiente a curva de resistividade tem uma tendência de aumento abaixo de 120K. Na temperatura de ordenamento antiferromagnético ( $T_N=16$  K), a curva apresenta uma inflexão e em seguida uma tendência de saturação com uma alta resistência residual ( $\rho = 300\mu\Omega\text{cm}$ ). Este comportamento não é similar ao observado em outros materiais antiferromagnéticos divalentes com essa estequiometria, como é o caso do composto de  $\text{EuNi}_2\text{Si}_2$  [61, 53, 62], novamente indicando que a determinação da valência do composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  precisa ser melhor estimada. Ao analisarmos o comportamento com a pressão das curvas de resistividade podemos observar dois efeitos significativos: o colapso do ordenamento antiferromagnético e diminuição da resistividade residual. O primeiro fica claro ao observamos o deslocamento para temperaturas mais baixas da inflexão decorrente do ordenamento (ampliado na Figura 6.1), até atingir 11 K em 2 GPa e desaparecer para pressões a partir de 2.5 GPa. O segundo efeito, a grande redução da resistividade residual com a pressão, sugere que neste composto o mecanismo de espalhamento é diferente do comumente observado em metais, onde assume-se que o valor da resistividade residual depende apenas do espalhamento dos elétrons de condução por impurezas e defeitos na rede cristalina e, portanto, seja independente da pressão. Além disso, para pressões maiores do que 4 GPa, a curva de resistividade mostra uma dependência com  $T^2$ , que é característica de um comportamento tipo "*Fermi Liquid*".

Baseado nas evidências experimentais apresentadas anteriormente, fica claro que a determinação da valência para o composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  precisa ser refeita de uma forma mais direta. Além disso, uma vez que o composto encontra-se nas vizinhanças de um ponto crítico quântico e portanto tem suas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dependendo fortemente das distâncias interatômicas, suas propriedades físicas podem ser fortemente afetadas através de pressão física e química.

Neste trabalho nós usamos a seletividade ao elemento químico e ao orbital eletrônico das técnicas de espectroscopia de absorção de raio X como função da temperatura e pressão para melhor entender as propriedades eletrônicas e magnéticas do composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ . Este estudo ganha importância pois este composto apresenta uma estrutura tetragonal similar a alguns dos sistemas com os mais intrigantes fenômenos físicos da atualidade, como é o caso dos supercondutores metálicos à base de FeAs e do composto  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ , que apresenta competição entre efeito Kondo, ordenamento magnético e comportamento de alta correlação eletrônica. Desta forma, acreditamos que este completo estudo das propriedades eletrônicas e estruturais possa ajudar no melhor



**Figura 6.1.:** a)(Esquerda) Dependência com a temperatura da resistividade elétrica do composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  para diferentes pressões. O inset mostra em detalhe as pressões de 2.0, 2.5 e 3.0 GPa na região de baixas temperaturas ( $3 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ ) evidenciando o desaparecimento da transição antiferromagnética. (Direita) Comportamento da temperatura de ordenamento como função da pressão. Figura adaptada da referência[7].

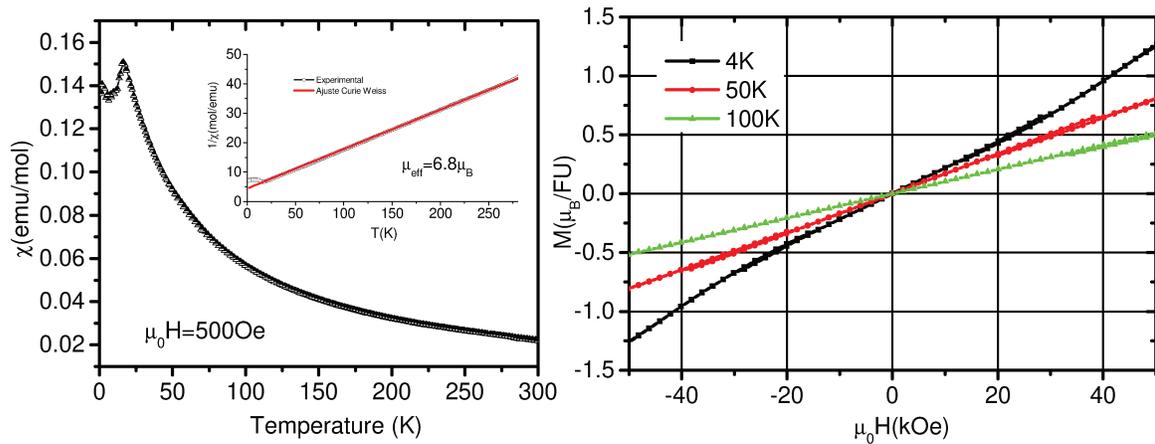
entendimento de diversos problemas de física do estado sólido que permanecem em aberto atualmente.

## 6.2. Mudança de valência com a variação da temperatura

Amostras monocristalinas de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  foram preparadas pelo método de fluxo metálico com o Sn como fluxo, em uma proporção composto fluxo de 1:20. Os materiais com pureza superior a 99.99% foram colocados em um cadinho de alumina e selados em um tubo de quartzo sob atmosfera de Argônio. A ampola foi colocada no forno e aquecida até  $880^\circ\text{C}$ , onde permaneceu nesta temperatura por 7 dias. Em seguida a amostra foi lentamente resfriada com uma taxa de  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $300^\circ\text{C}$ . As amostras foram subsequentemente centrifugadas e manualmente "raspadas" para remoção de todo o excesso de Sn (fluxo).

Experimentos de difração de raios X confirmaram que a amostra apresenta uma

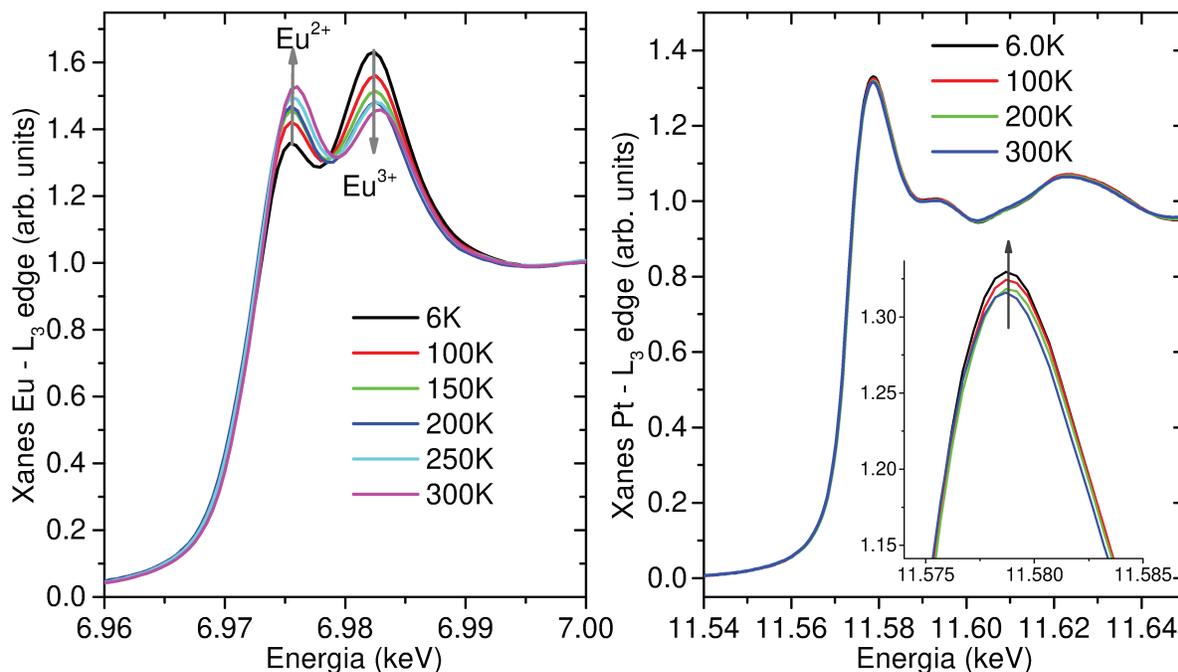
única fase que cristaliza-se na estrutura tetragonal do tipo  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ . Experimentos de difração como função da temperatura ( $T \geq 15$  K) não mostraram qualquer transição de fase estrutural. Resultados de magnetização como função da temperatura confirmaram que a amostra ordena antiferromagneticamente em 16 K. Acima de  $T_N$  a susceptibilidade  $\chi$  obedece a lei de Curie Weiss, com momento efetivo de  $\mu_{eff} = 6.8\mu_B$  (Inset da Figura 6.2). O valor observado do momento efetivo é menor do que o esperado teoricamente para o íon livre de  $\text{Eu}^{2+}$  e que os valores experimentais obtidos para outros compostos divalentes. Este resultado reforça a ideia de que o composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  encontra-se na vizinhança de um estado de flutuação de valência.



**Figura 6.2.:** Magnetização como função da temperatura (Esquerda) e campo magnético (Direita) para o composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ . O Inset mostra a curva do inverso da susceptibilidade magnética, através da qual foi obtido o momento efetivo.

Para avaliar corretamente a valência do Európio, bem como avaliar o comportamento da estrutura eletrônica da Platina no composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ , foram realizados experimentos de XANES nas bordas  $L_3$  ( $2p \rightarrow 5d$ ) dos íons de Európio e Platina como função da temperatura na linha de luz XAFS-2 do LNLS. Os resultados apresentados na Figura 6.3 mostram que os espectros do Európio apresentam dois picos centrados em 6.972 keV e 6.980 keV que estão associadas às valências  $2+$  e  $3+$ , os quais tem suas amplitudes dependentes da temperatura, enquanto para o espectro da borda  $L_3$  da Platina apenas um pico é observado que aumenta ligeiramente com a diminuição da temperatura. O comportamento observado para o íon de Pt indica um aumento do número de estados  $5d$  desocupados à medida em que a rede é contraída com a diminuição da temperatura, indicando a perda de elétrons da Platina e/ou aumento

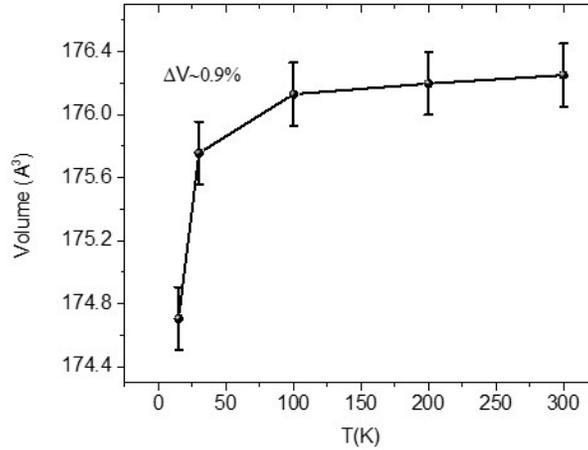
da hibridização deste nível eletrônico.



**Figura 6.3.:** Espectros de XANES das bordas L<sub>3</sub> do Eu e da Pt como função da temperatura do composto EuPt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

A simples variação entre as intensidades dos picos associados às valências 2+ e 3+ não confirma que de fato exista uma alteração na valência do Európio como função da temperatura. A amplitude da linha branca dos espectros de XANES apresenta uma forte dependência com a estrutura local do átomo absorvedor e portanto, essas amplitudes podem sofrer grandes mudanças a partir de alterações estruturais, sem que de fato ocorra uma mudança de valência. A correta determinação da valência requer que saibamos, o mais precisamente possível, a amplitude das linhas brancas das valências 2+ e 3+ para cada configuração da estrutura cristalina. O comportamento da estrutura cristalina do composto de EuPt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> como função temperatura foi determinado por meio de difração de raio X, e está mostrado na Figura 6.4.

Para a determinação das intensidades das linhas brancas do Eu<sup>2+</sup> e Eu<sup>3+</sup>, nós efetuamos simulações *ab initio* usando o programa FDMNES dos espectros de XANES do composto de EuPt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, para cada uma das temperaturas medidas, assumindo em um caso a valência do Eu puramente 2+ e, em outro, valência 3+. Em nosso caso a temperatura é colocada na simulação através dos parâmetros de rede da amostra para cada

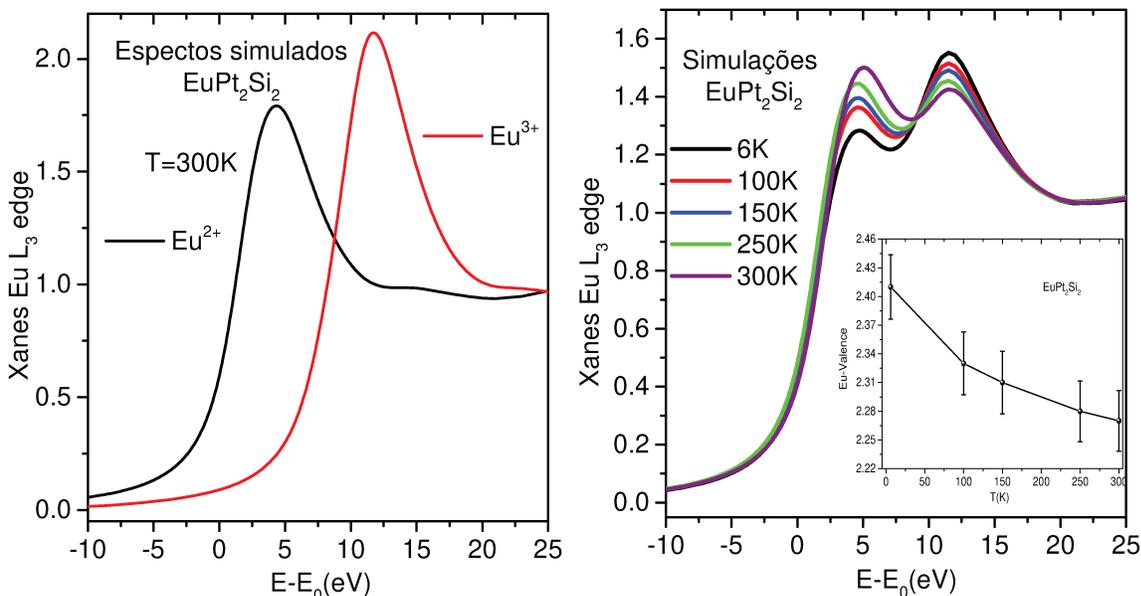


**Figura 6.4.:** Comportamento do volume da célula unitária do composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  como função da temperatura. Embora não ocorram transições estruturais no intervalo de temperatura medido, fica claro que existe uma significativa alteração no volume da célula unitária para temperaturas menores do que 100K.

temperatura (Figura 6.4). Para a reprodução dos dados experimentais e consequente determinação da valência do Európio no material como função da temperatura, foi realizada uma média ponderada dos espectros simulados para diferentes configurações de valência, com o espectro simulado do Európio 3+ sendo deslocado em 8 eV.

A Figura 6.5 apresenta os espectros simulados para valência 2+ e 3+ do Európio em 300 K bem como a convolução dos espectros simulados para a reprodução dos dados experimentais nas diferentes temperaturas medidas. O comportamento da valência é também representado na Figura 6.5, onde fica claro que de fato existe uma instabilidade de valência do Európio com a alteração da temperatura, com valência aumentando continuamente à medida que a temperatura decresce. Esse comportamento da valência do Európio sendo dependente da temperatura contraria o resultado apresentado anteriormente por [59], no qual a valência do Európio foi determinada através de experimentos de Mossbauer como essencialmente divalente e independente da temperatura.

Em resumo, nossos resultados mostraram que o composto apresenta uma valência intermediária que depende fortemente do volume da rede cristalina. Desta maneira, o uso de pressão aparece como um interessante meio para promover mudanças mais dramáticas nas estruturas cristalinas e eletrônicas deste material, podendo assim dar origem a novos estados fundamentais e ao surgimento de novos fenômenos físicos.



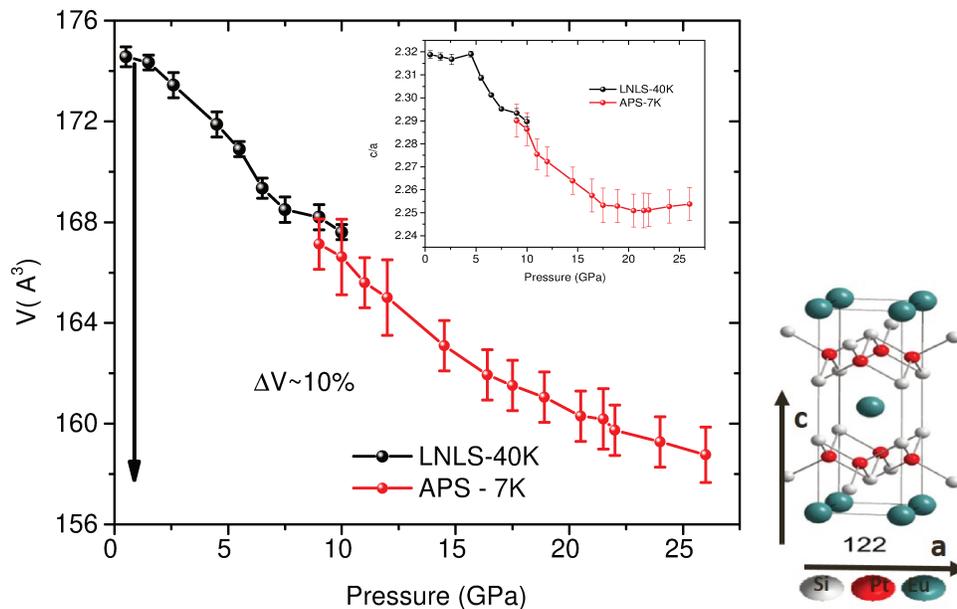
**Figura 6.5.:** Espectros simulados através do programa FDMNES para o composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  com o Európio com as configurações eletrônicas de valência 2+ (vermelho) e 3+ (preto). (Direita) Média ponderada dos espectros com  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  que reproduzem os dados experimentais, a partir da qual foi estimada a valência do íon de Európio.

### 6.3. Propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas sob pressão física.

Pressão física é uma forma "limpa" e altamente útil para modificar os parâmetros de rede, alterando assim a valência em compostos que apresentem flutuação de valência, apresentando grandes vantagem em relação a substituições químicas (pressão química), a qual, na maioria das vezes, acaba por gerar efeitos indesejáveis relacionados à desordem na estrutura cristalina dos materiais. Uma medida direta da valência como função da pressão é, portanto, uma forma crucial para melhor entender a competição entre a mudança de valência, o colapso do magnetismo e a indução de um comportamento tipo "*Fermi Liquid*" no composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ .

As variações nas propriedades eletrônicas e magnéticas estão, em geral, intimamente relacionadas com alterações na estrutura cristalina. Para estudar o comportamento da estrutura cristalina como função da pressão, foram realizados experimentos de difração de raio x como função da pressão em baixa temperatura (7 K e 40 K). Os experimentos

em 7 K, feitos para pressões maiores do que 10 GPa, foram realizados na linha 16ID-B do APS, enquanto os experimentos em 40 K, para pressões entre 1 e 10 GPa foram realizados na linha XDS do LCLS. Os experimentos de difração não apresentaram, dentro de nossa resolução experimental, nenhum indicativo de transição estrutural para o intervalo de pressão medido. O comportamento do volume da célula unitária, junto com o comportamento da razão entre os eixos do plano basal (eixo a) e perpendicular ao plano basal (eixo c) são mostrados na Figura 6.6, onde podemos notar que o volume decresce continuamente com a pressão, sendo reduzido em aproximadamente 10% com a aplicação de 27 GPa. Outra importante informação que podemos retirar dos experimentos de difração de raio X é o comportamento da razão  $c/a$ , que em nosso caso, é constante até aproximadamente 5 GPa, decresce linearmente entre 5 GPa e 17 GPa, e fica novamente constante até 27 GPa. Como a estrutura deste composto é formada por planos de Eu alternados por planos de Pt/Si, o comportamento da razão  $c/a$  mostra que os efeitos da pressão tem um resultado mais significativo na diminuição das distâncias entre planos (eixo c) do que nas distancias dentro de um mesmo plano (eixo a).



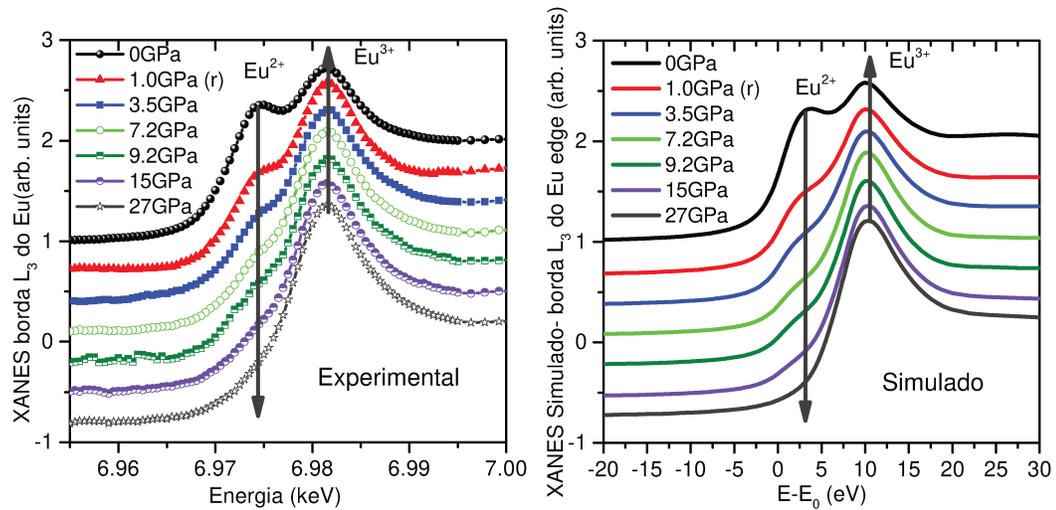
**Figura 6.6.:** Evolução do volume da célula unitária do composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  como função da variação da pressão física. O Insert mostra a variação da razão  $c/a$ .(b) Representação esquemática da estrutura cristalina do composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ .

Para melhor explorar as alterações nos estados de valência e no ordenamento magnético do composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  sob pressão física, foram realizados experimentos de XANES e XMCD sob pressões de até 27 GPa na linha de luz 4ID-D do APS. Os espectros de XANES e XMCD foram medidos para as pressões de 0, 1.0 (relaxando), 3.5, 7.2, 9.2, 15 e 27 GPa. Vale mencionar aqui que a pressão de cada um dos espectros foi determinada pela média entre a pressão medida pelo espectro de fluorescência do rubi antes e depois do experimento, sempre em temperatura ambiente, de forma que o nosso erro na determinação da pressão é de aproximadamente 1 GPa. Como podemos ver na Figura 6.7 os espectros de XANES feitos no APS à baixa temperatura ( $T=5$  K) dentro da célula de pressão, ainda em pressão ambiente, coincide com o dado medido anteriormente no LNLS com outro conjunto de amostra, aumentando assim a confiabilidade de nossos experimentos. Ao analisarmos os espectros de XANES da borda  $L_3$  do Eu como função da pressão, observamos, da mesma forma que com a diminuição da temperatura, um aumento na valência do Európio (mudança de  $2+$  para  $3+$ ) que se reflete pela gradual diminuição do pico de XANES associado à valência  $2+$  e ao aumento do pico associado a valência  $3+$ . Podemos verificar que para o primeiro ponto de pressão feito de 3.5 GPa, a mudança da razão entre os picos  $2^+/3^+$  é mais significativa e que a partir desse ponto as alterações são praticamente lineares até que para pressões acima de 15 GPa, o pico associado à valência do  $\text{Eu}^{2+}$  praticamente desaparece. Para efetuarmos a quantificação dos valores da valência do íon de Eu como função da pressão nós utilizamos procedimento similar ao descrito anteriormente para a determinação da valência como função da temperatura, ou seja, foram simulados espectros de XANES para o composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  com as valências do Európio de  $2+$  e  $3+$  para cada uma das pressões medidas<sup>1</sup> e o espectro experimental foi reproduzido pela combinação linear entre os espectros das duas valências, também mostrados na Figura 6.7. Esse resultado por nós observado para a alteração da valência do Eu como função da pressão novamente contraria o observado por Mitsuda et. al [7] em seus experimentos de resistividade como função da pressão no qual não foram observados quaisquer indícios de mudanças de valência, o que mostra a limitação das técnicas indiretas como magnetização e resistividade na determinação dos estados de oxidação de íons em compostos intermetálicos.

A mudança de valência no Európio acarreta fortes alterações nas características

---

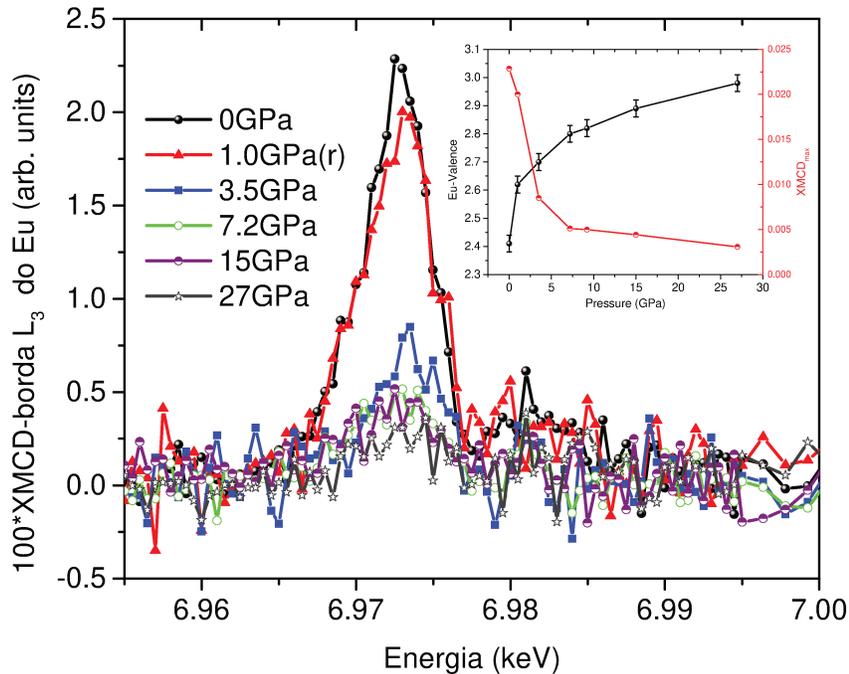
<sup>1</sup>O parâmetro de pressão entra em nossa simulação através do parâmetro de rede utilizado para a estrutura.



**Figura 6.7.:** (Esquerda) Dependência com a pressão dos espectros experimentais de XANES, em 5 K, para o composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ . Fica clara a mudança de valência do íon de Európio que é praticamente 2+ a pressão ambiente e que passa a ser 3+ para pressão aplicada de 27GPa. (Direita) Média ponderada dos espectros simulados de  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  feitos no programa FDMNES usando os parâmetros de rede nas respectivas pressões. A média ponderada irá determinar a evolução na valência do Európio como função da pressão.

magnéticas da amostra, pois o íon de  $\text{Eu}^{2+}$  tem momento magnético total ( $J$ ) de  $7/2$ , portanto é magnético, enquanto o íon de  $\text{Eu}^{3+}$  tem  $J=0$  e é não magnético. Para estudar o comportamento do magnetismo da amostra de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  nós efetuamos medidas de dicroísmo circular magnético, mostradas na Figura 6.8. Vale ressaltar que, embora o composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  seja antiferromagnético e, portanto, não apresente uma magnetização resultante diferente de zero no íon de Európio à pressão ambiente, a aplicação de um alto campo magnético, de 4 T em nosso caso, provoca a quebra de parte desta interação antiferromagnética (Figura 6.2), induzindo assim um desbalanço entre o número de spins up e down, permitindo desta forma a realização de experimentos de dicroísmo circular magnético [63]. Os espectros de XMCD da amostra de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  em função da pressão aplicada, apresentam um único pico na posição da valência 2+ do Európio, o qual é fortemente afetado pela aplicação da pressão. A amplitude do sinal tem uma queda abrupta acompanhando a variação da valência, como podemos ver no inset da Figura 6.8, ou seja, à medida que a valência do Európio aumenta, o sinal de XMCD do composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  diminui, uma vez que a amostra passa a ter menos

íons magnéticos. Além disso, a curva de XMCD feita em 1 GPa (curva em vermelho na Figura 6.8) relaxando a célula de pressão, mostra que o processo de mudança de valência e colapso do magnetismo da amostra é reversível.



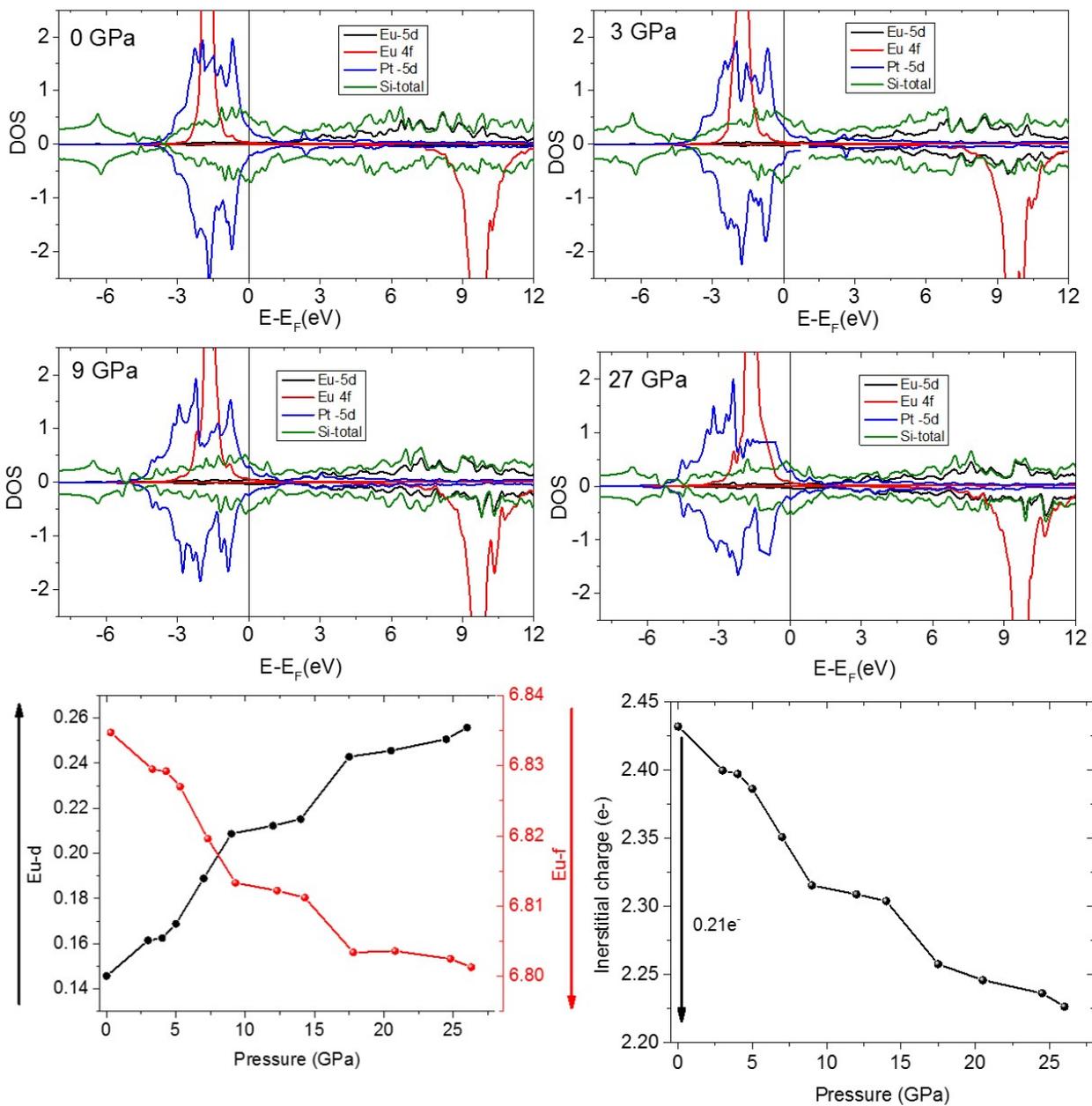
**Figura 6.8.:** Espectros de XMCD da borda  $L_3$  do Európio no composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  como função da pressão aplicada, medidos em  $T=6$  K com um campo magnético de 4 T aplicado .

## 6.4. Simulações por primeiros princípios

Com o objetivo de identificar as mudanças eletrônicas dependentes do spin que regulam as alterações da valência e das propriedades magnéticas do composto de  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ , nós realizamos simulações por primeiros princípios de sua estrutura eletrônica com o código Wien2K utilizando a teoria do funcional densidade (DFT) com método de potencial aproximado para ondas planas e rotacionalmente invariante (LDA+U) com  $U=7$  eV da mesma forma que feitos nas referências [58, 64].

Os resultados da densidade de estados para diferentes pressões e as ocupações dos orbitais  $4f$  e  $5d$  do Európio e da região intersticial (região entre as esferas muffin-tin) estão sumarizados na Figura 6.9. Ao analisarmos as densidades de estados para

diferentes pressões não podemos verificar nenhuma alteração significativa nas sobreposições entre os orbitais dos íons de Eu, Pt e Si. Por outro lado, ao acompanharmos a evolução da ocupação dos orbitais  $4f$  e  $5d$  do Eu, Figura 6.9(b), vemos uma diminuição da ocupação do nível  $4f$  de  $0.04e^-$  e um aumento da ocupação do nível  $5d$  de  $0.11e^-$ , que está de acordo com nossa observação experimental da mudança de valência de  $2+$  para  $3+$  do íon de Európio. No entanto, existe um desbalanço entre a quantidade de cargas transferida entre os níveis  $f$  e  $d$ . Esse desbalanço é explicado quando observamos que a ocupação do interstício (região compartilhada entre os orbitais do Európio, Platina e Silício) é também reduzida, indicando que a mudança de valência faz com que o orbital  $5d$  do Európio se torne mais localizado e parte das cargas que estavam na região hibridizada se localizem neste orbital. Em outras palavras nossas simulações indicam que o processo de mudança de valência do Európio ocorre através de uma transferência de carga entre os seus níveis  $f$  e  $d$ , conjuntamente com uma redução das cargas compartilhadas entre os íons de Eu/Pt/Si, ou seja, no processo de alteração de valência o íon de Európio se torna mais localizado.



**Figura 6.9.:** Cálculos *ab initio* LDA+U da densidade eletrônica dos íons de Eu, Pt e Si.

## 6.5. Conclusões Parciais: $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$

Neste trabalho nós usamos a seletividade ao elemento e ao orbital eletrônico das medidas de XANES e XMCD nas bordas  $L_3$  do Eu e da Pt para estudar a valência, as hibridizações eletrônicas e as propriedades magnéticas do composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  sob pressões de até 27 GPa. Nossos experimentos mostraram claramente que, ao contrário do que até o momento reportado na literatura, a valência do íon de Európio apresenta uma dependência com a temperatura, aumentando à medida que a temperatura é decrescida, e com a pressão externa se tornando puramente 3+ acima de 15 GPa. Embora tenhamos observado significativas mudanças na estrutura eletrônica do material, os experimentos de difração de raio X como função da temperatura e pressão revelaram que, para os intervalos de pressão e temperatura por nós investigados, apenas ocorreram alterações dos parâmetros de rede sem a ocorrência de transições de fase estruturais. A profunda alteração na valência do íon de Európio como função da pressão acarretou em uma drástica mudança no estado magnético da amostra que se manifestou, em nosso caso, pela queda abrupta e significativa do sinal de XMCD. Simulações de densidades de estados mostraram que a mudança de valência do Európio ocorre por meio de uma transferência de carga entre os seus níveis  $f$  e  $d$ , conjuntamente com uma redução das cargas compartilhadas entre os íons de Eu/Pt/Si.

Este completo estudo, por meio de técnicas de espectroscopia, da estrutura eletrônica e das propriedades magnéticas deste material como função da pressão deverá ajudar no entendimento dos processos de interação em compostos intermetálicos com íons de terras raras com a mesma estrutura cristalina.

## **Parte III.**

**Uso do dicroísmo circular magnético  
para o estudos de compostos  
intermetálicos com actinídeos**



# 7. Sistemas $UM_2$ ( $M=Ga,Ge$ ) e $UX$ ( $X=Te,Se$ )

## 7.1. Introdução

A hibridização eletrônica entre os estados  $f$  e  $d$  regula quase todas as propriedades físicas em terras raras e compostos de actinídeos. Isto torna-se especialmente intrigante em elementos actinídeos [27, 65, 66] devido à ampla largura da banda de energia dos níveis  $5f$ , o que coloca esses elementos em um cenário intermediário entre o caso localizado presente nas terras-raras  $4f$  e delocalizado de metais  $3d$ . Por exemplo, a hibridização  $5f-6d$  é decisiva para responder perguntas relacionadas com o comportamento itinerante nos compostos de  $UTe$  [67] e  $UGe_2$  [68], e para explicar a competição entre mecanismos de interação indiretas no  $UGa_2$  [69, 70], que estão relacionados à competição entre os elétrons de condução blindados em uma rede Kondo e os elétrons magneticamente ordenados. Essas hibridizações estão também relacionadas à mais recente interpretação de uma nova forma de ordenamento magnético, denominada "*hastatic order*", no composto férmion pesado de  $URu_2Si_2$  [71]. Neste trabalho nosso foco principal é o estudo das propriedades magnéticas de compostos com Urânio. No entanto, o estudo do grau de hibridização entre os níveis  $f-d$  também pode ajudar na elucidação de outros fenômenos físicos intrigantes como: o estado de oxidação [66, 72, 73], a estrutura eletrônica [74, 75], mudanças induzidas por pressão [70, 73, 76, 77, 78], o tipo da ligação [27], entre outros. Alguns experimentos usando espectroscopia de alta resolução nas condições ressonante e não ressonante [67, 79, 72, 74] foram recentemente propostos para o estudo da estrutura eletrônica de actinídeos tendo obtido contribuições decisivas em alguns casos. Entretanto, um método com seletividade para provar diretamente os estados  $5f$  e  $6d$  e suas hibridizações não é conhecido até o momento, o que se mostra fundamental para o total entendimento dos mecanismos não conven-

cionais que regulam a física dos compostos  $5f$ . Além disso, as dificuldades intrínsecas de manipulação de compostos actinídeos devido a sua alta toxicidade e radioatividade natural fizeram com que a maioria dos estudos feitos nesta classe de materiais sejam teóricos [27, 71, 80], o que aumenta ainda mais a demanda por uma técnica capaz de sondar a estrutura eletrônica destes compostos e assim validar os modelos teóricos até aqui propostos.

Aqui iremos apresentar, até nosso conhecimento, o primeiro experimento de di-croísmo circular magnético de raio X nas bordas de alta energia,  $L_{2,3}$  do Urânio, para os compostos UTe, USe, UGa<sub>2</sub> e UGe<sub>2</sub> que são representativos entre os compostos actinídeos por apresentarem diferentes mecanismos de ordenamento magnético que são fortemente dependentes do grau de hibridização  $5f-6d$ . Nós demonstramos como o uso desta técnica, em conjunto com cálculos de primeiros princípios usando teoria do funcional da densidade, pode ser extremamente útil para avaliar diretamente uma infinidade de propriedades eletrônicas e magnéticas, incluindo os estados  $5f$  e  $6d$  e suas hibridizações.

Para o composto UGa<sub>2</sub> embora ambos os comportamentos, localizados e itinerantes, tenham sido discutidos [69, 70, 81], nesse trabalho, como iremos mostrar a seguir nós concluímos que este composto tem uma característica mais localizada e, portanto, uma pequena hibridização entre os níveis eletrônicos  $5f-6d$ , sendo o seu ordenamento magnético oriundo predominantemente de interações do tipo RKKY. Por outro lado, o composto UTe mostrou ter um caráter itinerante, ou seja, uma forte hibridização entre os orbitais  $f$  e  $d$ , validando algumas das proposições já feitas na literatura. Os compostos de USe e UGe<sub>2</sub> estão em um estado intermediário entre o magnetismo localizado e itinerante [75]. Esta capacidade de sondar experimentalmente diretamente os orbitais  $5f$ ,  $6d$  e e suas hibridizações, permitindo a validação de simulações teóricas, deve orientar no entendimento das estruturas magnéticas e eletrônicas que governam um grande número de compostos de actinídeos com propriedades físicas ainda inexplicadas.

## 7.2. Métodos Experimentais

Amostras de pó destes compostos foram preparadas por reação direta de quantidades estequiométricas dos elementos constituintes seguindo o procedimento descrito por Vogt et al [82, 83]. As amostras de UTe usadas para o experimento realizado no APS

foram crescidas e caracterizadas no *Institute for Transuranium Elements* na Alemanha, enquanto as amostras de UTe, USe, UGa<sub>2</sub> e UGe<sub>2</sub> que foram medidas no LNLS foram independentemente crescidas e caracterizadas magneticamente no Laboratório de Metais e Ligas da Universidade Estadual de Campinas no Brasil. As propriedades cristalográficas e magnéticas das amostras utilizadas neste trabalho estão resumidas na Tabela 7.1.

**Tabela 7.1.:** Propriedades cristalográficas e magnéticas dos compostos UX (X=Te,Se) e UM<sub>2</sub>(M=Ga e Ge)

Composto	UTe	USe	UGa <sub>2</sub>	UGe <sub>2</sub>
Estrutura	Cubica	Cúbica	Hexagonal	Ortohombica
Grupo Espacial	F m -3 m	F m -3 m	P6/mmm	C/mmmm
$a/\overset{\circ}{\text{Å}}$	6,150	5,751	4,213	4,0363
$b/\overset{\circ}{\text{Å}}$	6,150	5,751	4,213	14,928
$c/\overset{\circ}{\text{Å}}$	6,150	5,751	4,07	4,116
Ordenamento	Ferromagnético	Ferromagnético	Ferromagnético	Ferromagnético
$T_C(\text{K})$	104	160	123	51
$\mu_{eff}(\mu_B)$	2,0	2,45	3,4	2,5

Medidas de XMCD nas bordas L<sub>2,3</sub> do Urânio foram realizadas na linha D04-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Para conseguir cobrir a faixa de energia entre 17.166 keV (borda L<sub>3</sub>) e 20.948 keV (L<sub>2</sub>) foram utilizados as reflexões 311 e 333 do cristal Si curvado na geometria dispersiva [57]. Neste esquema a resolução em energia alcançada foi de cerca de 1,3 eV e 2,1 eV nas bordas L<sub>3</sub> e L<sub>2</sub> respectivamente, a qual foi determinada principalmente pelo tamanho do pixel do detector de área utilizada. A obtenção de raios X circularmente polarizados ocorreu a partir da utilização apenas da parte acima ao plano da órbita do feixe de raio X onde o fóton apresentava intensidade de 1/3 da intensidade na parte central do feixe, dando-nos um grau de polarização circular de cerca de 54% na borda L<sub>3</sub> e 50% na borda L<sub>2</sub> [84]. Espectros de XMCD foram obtidos a partir da diferença entre os espectros XANES normalizados medidos na geometria de transmissão com o campo de  $\pm 1$  T aplicado. As medidas do composto UTe na borda L<sub>3</sub> do Urânio foram também realizadas na linha de luz 4-ID-D do *Advanced Photon Source (APS /USA)* usando o monocromador de Si 111 que nos deu uma resolução de energia de cerca de 2,4 eV nesta borda. A linha de luz 4ID-D

está equipada com uma óptica de retardamento de fase para converter a polarização da radiação de linear em circular [56]. Embora esta óptica seja altamente eficiente em energias intermediárias este procedimento é bastante desafiador em energias mais altas, como o caso de 17.166 keV, devido ao baixo grau de luz circular obtida (cerca de 12%), que é limitada pela espessura da placa do diamante usada. Neste esquema os experimentos na borda  $L_2$  do U, 21 keV, se tornam inviáveis. Os espectros de XMCD foram obtidos em um procedimento equivalente, como o descrito acima, mas com à mudança da helicidade dos raios x em adição à mudança do campo magnético de 0,45 T aplicado. Em ambos os casos, os dados foram recolhidos em amostras na forma de pó na geometria de transmissão à baixa temperatura (T entre 5 a 10 K) e os sinais de XMCD foram renormalizados considerando o grau de polarização circular em cada experimento.

Cálculos *ab initio* usando teoria do funcional da densidade (DFT) foram realizados com auxílio do software WIEN2K, utilizando a aproximação de LDA +U (U=1.25eV retirado da literatura) e incluindo o acoplamento spin-órbita [48] para as direções de fácil magnetização de cada um dos compostos estudados [85, 86, 87]. Parâmetros mais detalhados para essas simulações podem ser encontrados na literatura [88]. Simulações *ab initio* dos espectros de XANES e XMCD foram realizadas utilizando a abordagem de espalhamento múltiplo implementada no código FDMNES [45] incluindo também o acoplamento spin-órbita. A densidade eletrônica dos estados e potenciais atômicos obtidos a partir dos cálculos DFT foram usados como base, e o código FDMNES foi utilizado apenas para calcular os elementos da matriz de transição de absorção e assim determinar os espectros de XANES/XMCD de forma mais confiável, evitando as dificuldades em relação à determinação da posição do nível de Fermi que é fundamental para a obtenção correta do espectro de XMCD.

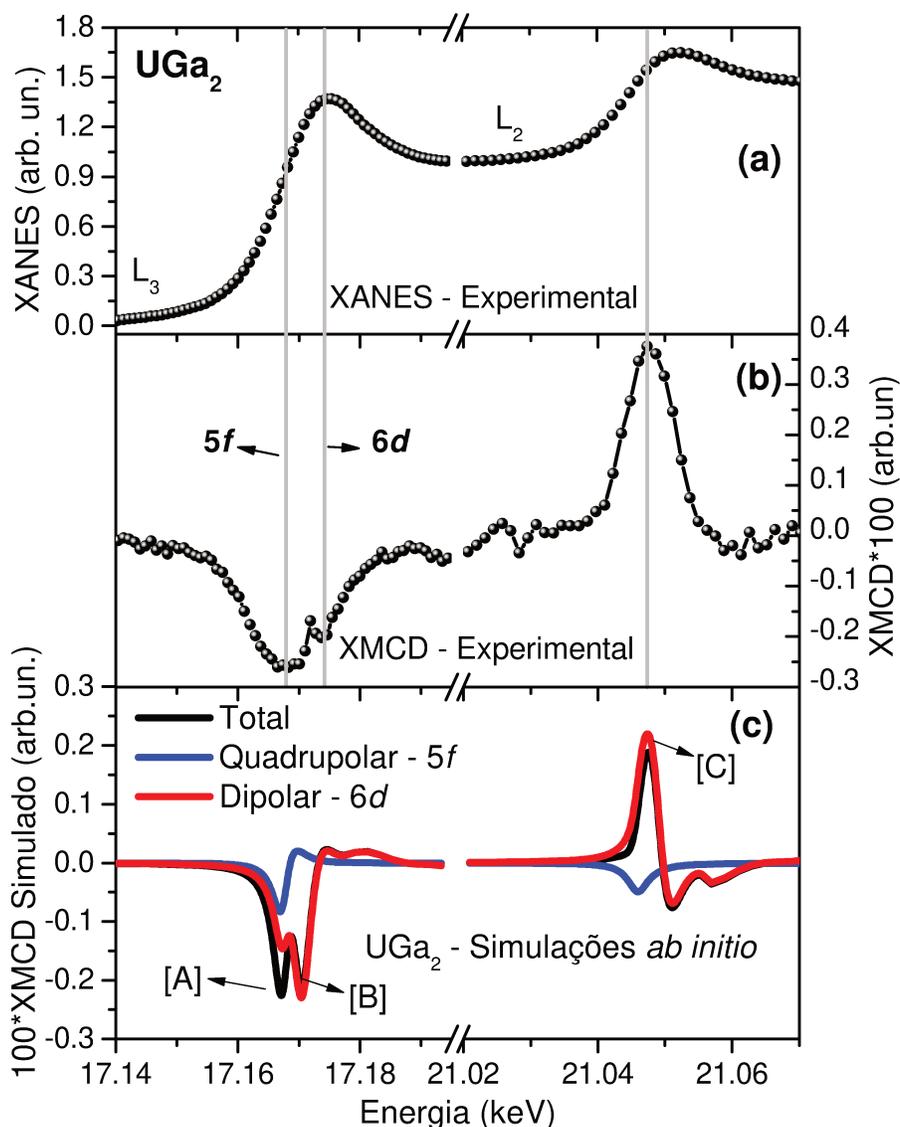
### 7.3. Dicroísmo circular magnético nas bordas $L_{2,3}$ do Urânio

É bem conhecido que estados  $5f$  podem ser sondados diretamente por espectroscopia de absorção de raio x através de medidas das transições  $M_{4,5}$  ( $3d \rightarrow 5f$ ) ou  $N_{4,5}$  ( $5f \rightarrow 4d$ ), e a partir dessas medidas pode se determinar o momento magnético orbital e de spin por meio do dicroísmo circular magnético [89, 90]. No entanto, essas medidas têm a

limitação da perda da informação sobre os estados  $6d$  no mesmo experimento. Essa limitação pode ser superada usando espectros de XAS dos materiais  $5f$  nas bordas  $L_{2,3}$  que sondam as transições  $2p \rightarrow 6d$  na aproximação dipolar, e  $2p \rightarrow 5f$  na aproximação quadrupolar [78, 91]. No entanto, dificuldades experimentais, tais como a ineficiência para produzir polarização circular e a resolução de energia relativamente baixa disponível nesta região de alta energia (17 a 21 keV), necessários para experimentos nas bordas do Urânio, associadas com as dificuldades em se lidar com elementos radioativos em laboratórios síncrotrons, impediram até o momento a realização de tais experimentos em Urânio e/ou em qualquer outro elemento actínico.

Em nosso caso, os experimentos de XAS nas bordas L do Urânio foram realizadas em duas instalações síncrotron (Advanced Photon Source em Chicago / EUA e Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas / Brasil) com amostras completamente independentes crescidas na Alemanha e no Brasil, respectivamente, conforme descrito na seção anterior. Os experimentos feitos em instalações distintas usando amostras crescidas independentemente apresentaram os mesmos resultados, reforçando a validade dos mesmos. Na Figura 7.1 são apresentados os espectros de XANES e XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do  $UGa_2$ , onde na borda  $L_3$  dois picos negativos (A e B) são evidentes, considerando a boa resolução de energia de 1,3 eV, que temos neste caso. Para entender o significado dos picos observados no espectro experimental foram realizadas simulações *ab initio*, que estão mostradas na Figura 7.1 (c). Com base nas simulações nós argumentamos que a principal contribuição para o primeiro pico no sinal XMCD na borda  $L_3$ , denominado de (A), é decorrente da contribuição dos orbitais  $5f$ , que aparece através do termo quadrupolar da seção de choque de absorção. Este termo quadrupolar grande na borda  $L_3$  ocorre porque nesta faixa de energia o comprimento de onda dos fótons de raios x ( $\lambda = 0,722 \text{ \AA}$ , no caso da borda  $L_3$  do Urânio) é comparável ao comprimento da órbita dos elétrons, o que faz com que os termos de ordem superior na expansão multipolar da matriz de transição eletrônica (contribuições quadrupolar e octupolar, mostradas na equação Equação 3.18) tornem-se mais relevantes [78, 91]. Em outras palavras, quanto maior for a energia da borda de absorção maior será a contribuição do termo de quadrupolo do operador do Hamiltoniano de transição. O termo dipolar que, essencialmente, sonda os orbitais  $6d$  (Pico B) também está presente no mesmo espectro da borda  $L_3$ , tornando esta técnica uma ferramenta única para investigar diretamente ambos os orbitais  $5f$  e  $6d$  no mesmo experimento. Além disso, uma contribuição consideravelmente grande das hibridizações  $5f-6d$  é experi-

mentalmente sondada através do canal dipolar, manifestando se como um segundo pico na curva dipolar do espectro simulado, a qual acrescenta-se à amplitude do pico A na Figura 7.1, tal como demonstrado no espectro teórico da Figura 7.1(c) e que será evidenciado por meio de cálculos da densidade de estados que serão mostrados a seguir.



**Figura 7.1.:** Espectros experimentais de XANES (a) e XMCD (b) das bordas  $L_{2,3}$  do Urânio no composto de  $UGa_2$ . Em (c) são mostradas as simulações *ab initio* dos espectros de XMCD. A partir das simulações pode-se interpretar que os espectros experimentais podem ser descritos como uma soma de contribuições dipolares ( $6d$ ) e quadrupolares ( $5f$ ) como discutido no texto. As linhas são guias para os olhos.

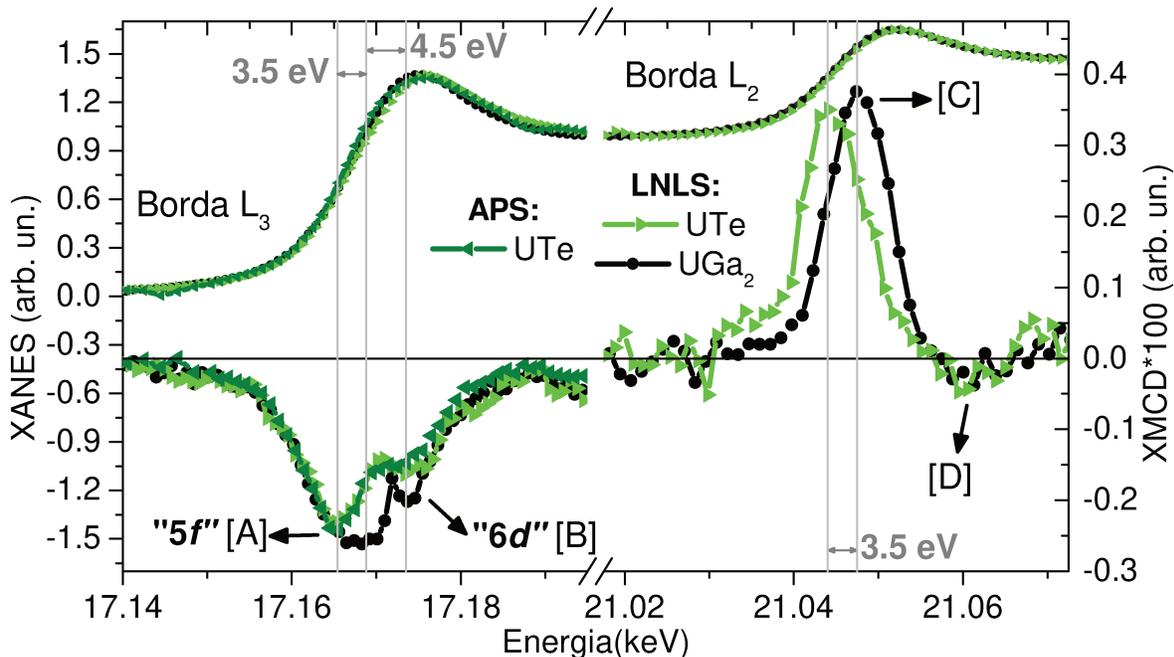
Por outro lado, de forma semelhante ao observado em lantanídeos, a contribuição quadrupolar é muito fraca no sinal de XMCD nas bordas  $L_2$  devido à combinação entre como os níveis de energia contribuem para os elementos de matriz da hamiltoniana de espalhamento neste caso [91] e ao forte acoplamento spin-órbita do urânio. Isto é

verificado pelo espectro XMCD experimental, que apresenta essencialmente um único pico e confirmado pelo espectro simulado para a borda  $L_2$  do U (Figura 7.1(c)), onde o pico C é predominantemente uma contribuição do termo dipolar com uma pequena contribuição do termo quadrupolar  $5f$  que diminui a amplitude total. Embora  $UGa_2$  não possa ser considerado um composto clássico, uma vez que ainda existe certa discussão sobre a natureza do seu magnetismo [69, 92], é possível que suas propriedades magnéticas sejam interpretadas por um modelo simples utilizando uma aproximação de campo médio [81]. Como descrito anteriormente, as simulações dos espectros de XMCD / XANES para o composto  $UGa_2$  nos ajudaram a identificar as características nos espectros das bordas L do Urânio e agora nós usaremos este composto, como um composto de referência, para a partir dos espectros de XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  estimar o grau de hibridização entre os estados  $5f-6d$ . Um completo entendimento será possível através da combinação entre comparação dos dados medidos para  $UGa_2$  com os outros compostos, associados aos cálculos de densidades de estados.

O composto de UTe é classificado na literatura por apresentar magnetismo itinerante, no entanto tem ainda muitas questões em aberto a respeito de suas estruturas eletrônica e magnética, as quais até o momento não puderam ser satisfatoriamente descritas por nenhum modelo teórico. Estudos teóricos propuseram diferentes cenários para explicar o caráter itinerante do magnetismo neste composto, baseado em instabilidades de valência, efeitos de hibridização e até mesmo em uma blindagem Kondo sem que pudessem, de fato, estimar a correta origem do comportamento magnético deste material [67]. Como pretendemos mostrar a seguir, o uso da técnica de XMCD irá ajudar na correta interpretação do magnetismo deste e de outros compostos com actinídeos.

Na Figura 7.4 são apresentados os espectros de XMCD experimentais das bordas  $L_{2,3}$  do Urânio para os compostos de UTe e  $UGa_2$ . A partir dos dados apresentados na borda  $L_3$ , fica evidente que o pico de [A] no  $UGa_2$  é consideravelmente mais largo do que o do UTe. Essa diferença de largura ocorre majoritariamente devido à separação de energia de 3.5 eV entre os orbitais  $5f$  e  $6d$  no composto de  $UGa_2$ , como também podemos ver na densidade calculada de estados (Figura 7.3). Desta forma, o pico [A], neste caso, tem duas contribuições: a quadrupolar ( $5f$ ) e dipolar ( $6d$ ) separadas por 3.5 eV que, devido a nossa limitação em resolução de energia, resultam em uma maior largura do espectro experimental para o  $UGa_2$  em relação ao UTe. A partir disso podemos concluir que o composto  $UGa_2$ , por apresentar essa separação em energia possui

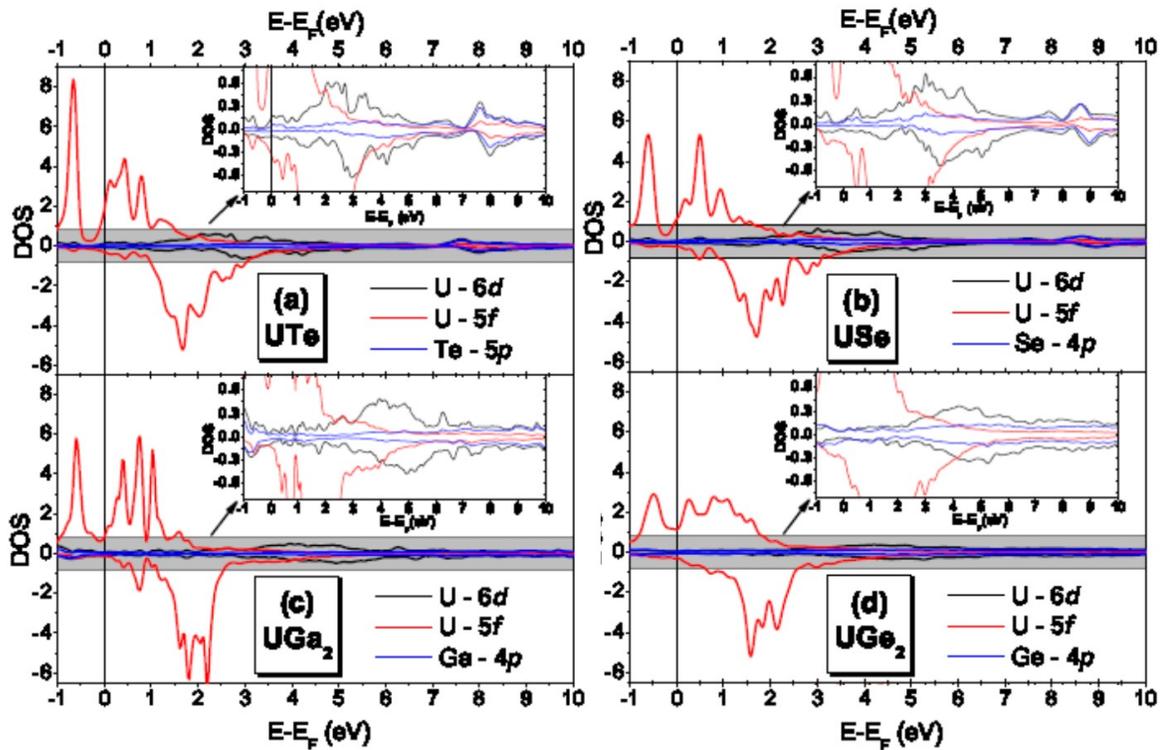
uma pequena hibridização entre os orbitais  $5f$  e  $6d$  e por isso tem o seu magnetismo classificado como localizado.



**Figura 7.2.:** Espectros de XANES e XMCD experimentais das bordas  $L_{2,3}$  do Urânio dos compostos UTe em comparação ao nosso composto de referência  $UGa_2$ . Os dados da borda  $L_3$  para o composto de UTe foram obtidos no APS e no LNLS, enquanto os dados para a borda  $L_2$  foram obtidos apenas no LNLS. A amplitude do sinal de dicroísmo foi normalizada pelo grau de polarização circular em cada experimento. Para permitir uma melhor comparação entre a amplitude do sinal de ambos os compostos, foi também normalizada pela razão da magnetização de saturação de cada composto em relação ao composto de  $UGa_2$ .

Ao analisarmos os espectros de XANES e XMCD da borda  $L_2$  do composto UTe em comparação com a do  $UGa_2$  (Figura 7.2) nós observamos que existe um deslocamento de cerca de 3,5 eV entre a posição do máximo sinal de XMCD entre os compostos, enquanto nenhum deslocamento é observado nos espectros de XANES. Esta mudança pode ser entendida como um grau mais elevado de hibridação entre os orbitais  $5f$ - $6d$  para o UTe, que resulta em uma maior contribuição dipolar resultante desta hibridização, enquanto que para o outro composto de  $UGa_2$  a contribuição dipolar é majoritariamente devido ao nível  $6d$ , além do fato de, como mencionado acima, o termo quadrupolar (estados  $5f$ ) serem contribuições quase insignificantes para espectros na

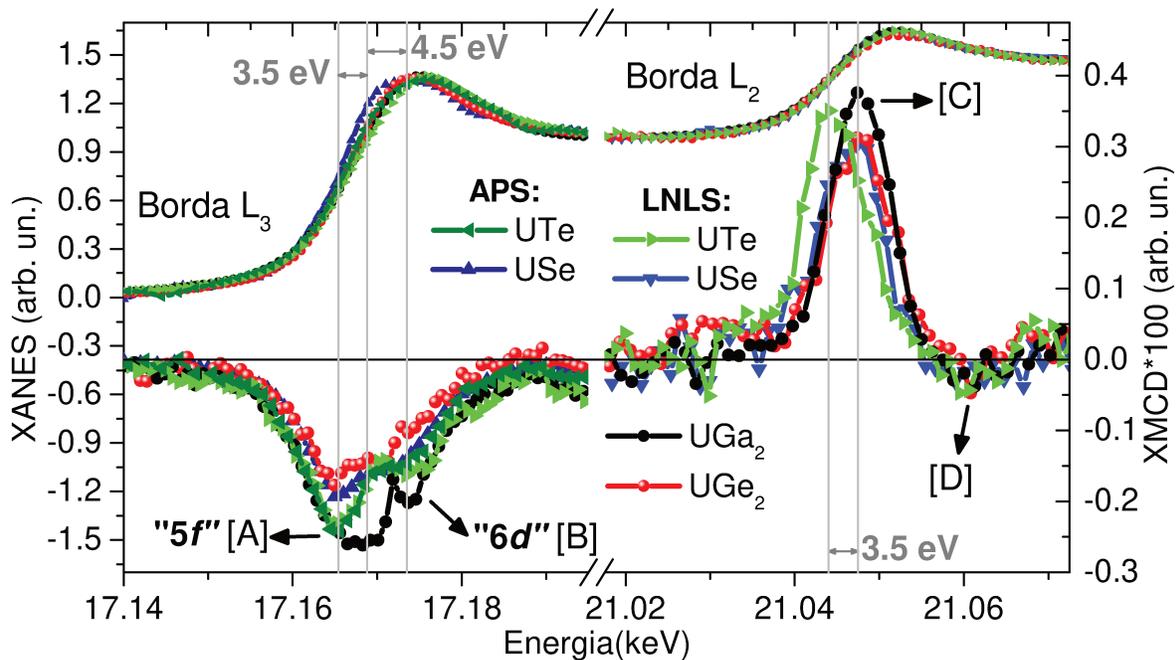
borda  $L_2$ . Esta interpretação é suportada com a simulação da densidade de estados (Figura 7.3), a partir das quais podemos ver que a hibridização entre os níveis  $f$  e  $d$  é mais acentuada para o UTe em frente ao  $UGa_2$ , além do que, o nível  $5f$  está deslocado para mais baixa energia no caso do UTe. Isso também é consistente com dados apresentados para a borda  $L_3$  para o UTe (Figura 7.2) onde o pico estreito [A] indica uma forte hibridização entre os estados  $5f$  e  $6d$ .



**Figura 7.3.:** Cálculos LDA+U da densidade de estados dos níveis eletrônicos  $5f$  e  $6d$  do U e dos ânions  $4p, 5p$  para os compostos de UTe (a), USe (b),  $UGe_2$  (c) e  $UGa_2$  (d), onde a energia está relacionada ao nível de Fermi. Em destaque uma visão ampliada dos níveis  $6d$  do Urânio e  $p$  dos ânions para facilitar a visualização das hibridizações com os níveis  $5f$  do Urânio.

A partir da comparação feita entre os compostos UTe e  $UGa_2$ , é interessante analisarmos os resultados para o composto USe (Figura 7.4), um composto da família dos monocalcogênios, como o UTe, que apresenta um caráter mais localizado e, portanto, menos hibridizado do que o UTe, no entanto com uma configuração ainda distante do estado localizado observado para o  $UGa_2$ , o que pode ser constatado pela largura do pico

de XMCD na borda  $L_3$  e pela posição do sinal na borda  $L_2$  [77, 78]. Como exemplo de outro composto actínideo com propriedades físicas extremamente interessantes, nós realizamos também medidas de XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do U no composto de  $UGe_2$  uma vez que é um dos sistemas de Urânio mais intrigantes por apresentar a coexistência de ferromagnetismo e supercondutividade à baixa temperatura e a origem do ferromagnetismo ainda é motivo de discussão em relação ao caráter itinerante ou localizado dos elétrons  $5f$  neste material [68, 93]. Apesar de nossa limitação da relação sinal/ruído do espectro de XMCD do composto de  $UGe_2$  (Figura 7.4), baseado na posição da pico na borda  $L_2$  e na largura dos picos observados na borda  $L_3$ , podemos constatar que o composto de  $UGe_2$  é mais similar ao composto de  $UGa_2$ , o que em outras palavras significa que este composto apresenta uma pequena hibridização entre os níveis  $5f$  e  $6d$  e, portanto, apresenta um estado  $5f$  mais localizado, o que vai contra alguns dos modelos previamente propostos para este material [68, 93]. Esta interpretação concorda com os cálculos de densidade de estados mostrados na Figura 7.3, onde vemos que os orbitais se misturam menos para o  $UGe_2$  e para  $USe$  do que para o  $UTe$ .



**Figura 7.4.:** Espectros de XANES e XMCD experimentais das bordas  $L_{2,3}$  do Urânio dos compostos  $UTe$ ,  $USe$ ,  $UGe_2$  and  $UGa_2$ .

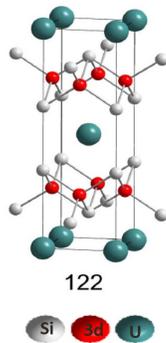
## 7.4. Conclusões Parciais: $UM_2$ (M=Ga,Ge) e UX (X=Te,Se)

Em resumo, neste capítulo apresentamos medidas de XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do Urânio em alguns compostos actinídeos que são representativos por apresentarem um rico conjunto de propriedades eletrônicas e magnéticas que puderam ser melhor descritas a partir do uso da técnica de dicroísmo circular magnético. Nós demonstramos como estes experimentos, combinados com as simulações *ab initio* teóricas, constituem uma oportunidade única para investigar diretamente e seletivamente os orbitais  $5f$  e  $6d$  e o seu grau de hibridização, hibridizações essas que constituem o mecanismo mais importante na regulação das propriedades físicas dos materiais actinídeos. Mostramos que, enquanto UTe apresenta uma forte hibridização  $5f-6d$ , o  $UGa_2$  pode ser interpretado a partir de uma nível  $5f$  localizado. USe e  $UGe_2$  mostraram estar entre UTe e  $UGa_2$  em termos dos graus de hibridização eletrônica, mais perto de seus respectivos compostos com mesma estequiometria. Enquanto os experimentos atuais ainda enfrentam limitações e dificuldades, apresentamos possíveis estratégias para melhorar a resolução em energia e relação sinal/ruído dos espectros XMCD. É importante salientar que este método de sondagem da hibridização  $5f-6d$  pode ser aplicado para estudar a dependência com a pressão da estrutura eletrônica de compostos actinídeos, para as quais ainda existem muitas propriedades intrigantes e ainda não compreendidas. Por último, mas não menos importante, a possibilidade de utilizar este método direto de medidas da hibridização eletrônica pode ser bastante útil para validar ou não simulações teóricas e, portanto, devem orientar esforços para entender as estruturas magnéticas e eletrônicas de um grande número de compostos de actinídeos que têm algumas das suas propriedades físicas ainda sem um entendimento pleno.

# 8. Sistema $UT_2Si_2$ ( $T=Cu, Mn$ )

## 8.1. Introdução

Os elementos de terras raras (R) e os actínídeos (Ac) formam um grande família de compostos intermetálicos com a estequiometria  $(R,Ac)T_2(Si,Ge)_2$  ( $T$ =metal de transição), que cristaliza na estrutura tetragonal de corpo centrado do tipo  $ThCr_2Si_2$  (Figura 8.1). Muitos destes compostos exibem interessantes propriedades físicas, como, por exemplo, o comportamento tipo férmion pesado, supercondutividade ou diferentes tipos de ordenamentos magnéticos [94]. O membro mais intrigante deste grupo de materiais parece ser o  $URu_2Si_2$  que mostra a coexistência de um comportamento tipo férmion pesado com supercondutividade e um novo tipo de ordenamento magnético denominado "hastatic order" [71].



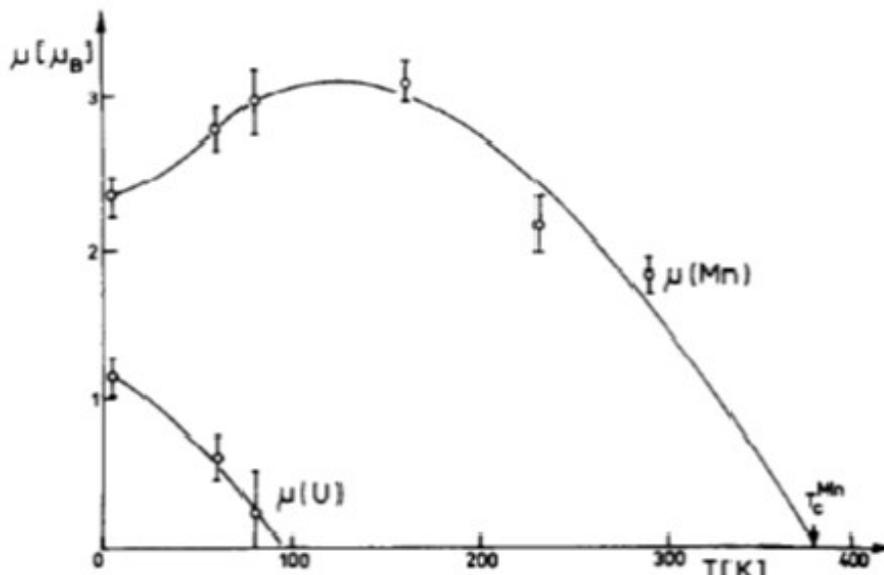
**Figura 8.1.:** Representação esquemática da estrutura cristalina dos compostos  $UT_2Si_2$  ( $T=Cu, Mn$ )

Entre os silicatos ternários  $UT_2Si_2$ , os materiais com Cu e Mn são os únicos a apresentarem ordenamento ferromagnético com  $T_C = 103$  K [95] e 377 K [96], respectivamente. Os demais membros dessa família são paramagnéticos ( $T = Fe, Os, Cr, Co, Rh$  e  $Ir$ ) e antiferromagnéticos ( $T = Ni, Pd$  e  $Pt$ ). Esta diversidade é devido, prin-

principalmente, à relação entre mecanismos que promovem o magnetismo e os efeitos de hibridização para os diferentes constituintes do cristal. Apesar da grande atenção que esses compostos têm recebido nos últimos anos, ainda não é claro quais os mecanismos físicos determinam suas propriedades magnéticas.

Experimentos de difração de nêutrons revelaram que ambos os compostos ferromagnéticos desta família têm seus momentos magnéticos alinhados paralelamente ao eixo  $c$  ( $\langle 001 \rangle$ ). No caso do composto de  $UCu_2Si_2$ , o ordenamento ferromagnético ocorre abaixo da temperatura de Curie  $T_C=101$  K, e o momento magnético total é de  $1.6\mu_B$  decorrente exclusivamente da contribuição dos íons de Urânio. Já para o composto de  $UMn_2Si_2$ , Figura 8.2., as redes do U e do Mn se alinham ferromagneticamente, o que faz com que o composto apresente duas temperaturas críticas, uma à baixa temperatura (90 K), que corresponde ao ordenamento da sub rede magnética do Urânio e outra à alta temperatura (377 K) devido ao alinhamento da sub rede do Manganês [96]. Outras técnicas experimentais aplicadas no composto de  $UCu_2Si_2$ , tais como resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, indicaram que a transição ferromagnética é precedida por uma outra transição, similar a uma transição antiferromagnética, em uma temperatura (106 K) apenas alguns graus acima da temperatura de Curie. Enquanto autores são unânimes em afirmar que há uma transição de um estado paramagnético para um estado ferromagnético em 101 K, existem pontos de vista extremamente divergentes sobre a natureza da transição que ocorre acima desta transição ferromagnética. Os intensos esforços experimentais dedicados ao estudo das propriedades que caracterizam essa transição, até agora, não conseguiram resolver decisivamente a controvérsia em torno da natureza dessa transição [97, 98].

Um artigo bastante completo sobre a estrutura eletrônica dos compostos  $UT_2Si_2$ , usando cálculos DFT auto consistentes na aproximação LSDA (*Local spin density approximation*) e tratando os níveis  $5f$  como bandas, foi publicado por Sandratskii e Kubler [94]. Estes cálculos mostraram que a estrutura eletrônica desta série de compostos pode ser caracterizada pela distância em energia entre os orbitais  $3d$  dos metais de transição (T) e os orbitais  $5f$  do Urânio. A distância entre as bandas  $5f$  do U e  $3d$  dos metais de transição aumenta à medida que o número atômico do átomo T aumenta, uma vez que a maior ocupação do nível  $3d$  desloca o centro desta banda para mais baixa energia. Nessa aproximação, ao analisarmos os compostos ferromagnéticos desta família temos que os compostos de  $UCu_2Si_2$  e  $UMn_2Si_2$  ocupam extremos opostos em relação à hibridização entre os níveis  $5f$  e  $3d$ , com o  $UMn_2Si_2$  apresentando uma alta



**Figura 8.2.:** Magnitude dos momentos dos átomos de U e Mn no composto de  $UMn_2Si_2$  como função da temperatura obtidos a partir de experimentos de difração de nêutrons. Figura retirada da referência [8]

sobreposição e o  $UCu_2Si_2$  uma baixa sobreposição entre os orbitais. Embora esta interpretação tenha ajudado o entendimento de algumas propriedades macroscópicas desta família de materiais, como o caso de apenas o íon de Mn dentre os metais de transição  $3d$  apresentar momento magnético nesse grupo de materiais, até o momento não foram realizados experimentos capazes de sondar diretamente os níveis eletrônicos  $5f$  do U e  $3d$  dos T verificando assim diretamente a validade destas simulações.

Neste capítulo, o objetivo é estudar os compostos ferromagnéticos  $UCu_2Si_2$  e  $UMn_2Si_2$  utilizando a metodologia proposta no capítulo anterior desta tese, associando a seletividade ao elemento químico e ao orbital da técnica de dicroísmo circular magnético com simulações *ab initio* da densidade eletrônica para elucidar as propriedades eletrônicas e magnéticas destes compostos, verificando assim a validade dos modelos até aqui propostos.

## 8.2. Métodos experimentais

As amostras policristalinas foram preparadas no Laboratório de Metais e Ligas (LML) da UNICAMP, por fusão em forno de arco. As quantidades estequiométricas de cada

elemento (com grau de pureza  $>99.99\%$ ) foram cortadas e colocadas no forno sob atmosfera de argônio. Os materiais foram então fundidos em um cadinho de cobre resfriado a água. Para obter uma melhor homogeneização do composto, a amostra foi virada e fundida novamente, e este processo foi repetido por quatro vezes. Foram confeccionadas amostras com massas de 1g. A perda de massa durante o processo foi inferior a 1% da massa total de amostra. Após a fusão as amostras foram seladas em tubo de quartzo também sob atmosfera de argônio e em seguida foram submetidas a tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}$  por 3 dias para diminuir o stress e os defeitos da amostra. As características estruturais e magnéticas das nossas amostras, obtidas por meio de medidas de difração de raio X e de magnetização como função da temperatura e do campo magnético, estão de acordo com as reportadas na literatura [99, 100] como sumarizadas na Tabela 8.1.

Composto	$UCu_2Si_2$	$UMn_2Si_2$
Estrutura	$ThCr_2Si_2$	$ThCr_2Si_2$
Grupo Espacial	I4/mmm	I4/mmm
a,b/ $\overset{\circ}{\text{Å}}$	3.980	3.961
c/ $\overset{\circ}{\text{Å}}$	9.937	9.512
V/ $\overset{\circ}{\text{Å}}^3$	157.93	149.329
Ordenamento	Ferromagnético	Ferromagnético
Temperatura crítica	108K	318K
$\mu_{eff}/\mu_B$	2.1	-
$\mu(1T)/\mu_B$	1.4	1.9

**Table 8.1.:** Resumo das propriedades estruturais e magnéticas dos compostos de  $UCu_2Si_2$  e  $UMn_2Si_2$

Medidas de XMCD nas bordas  $L_3$  do Urânio e K dos metais de transição, Cu e Mn, foram realizadas na linha D04-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) no mesmo esquema utilizado para os experimentos de dicroísmo relatados no capítulo anterior[57]. Os experimentos foram feitos em baixa temperatura (T entre 5 a 10 K) no composto de  $UCu_2Si_2$  (bordas  $L_3$  do U e K do Cu) e em temperatura ambiente (T=300K) para o composto de  $UMn_2Si_2$  (bordas  $L_3$  do U e K do Mn).

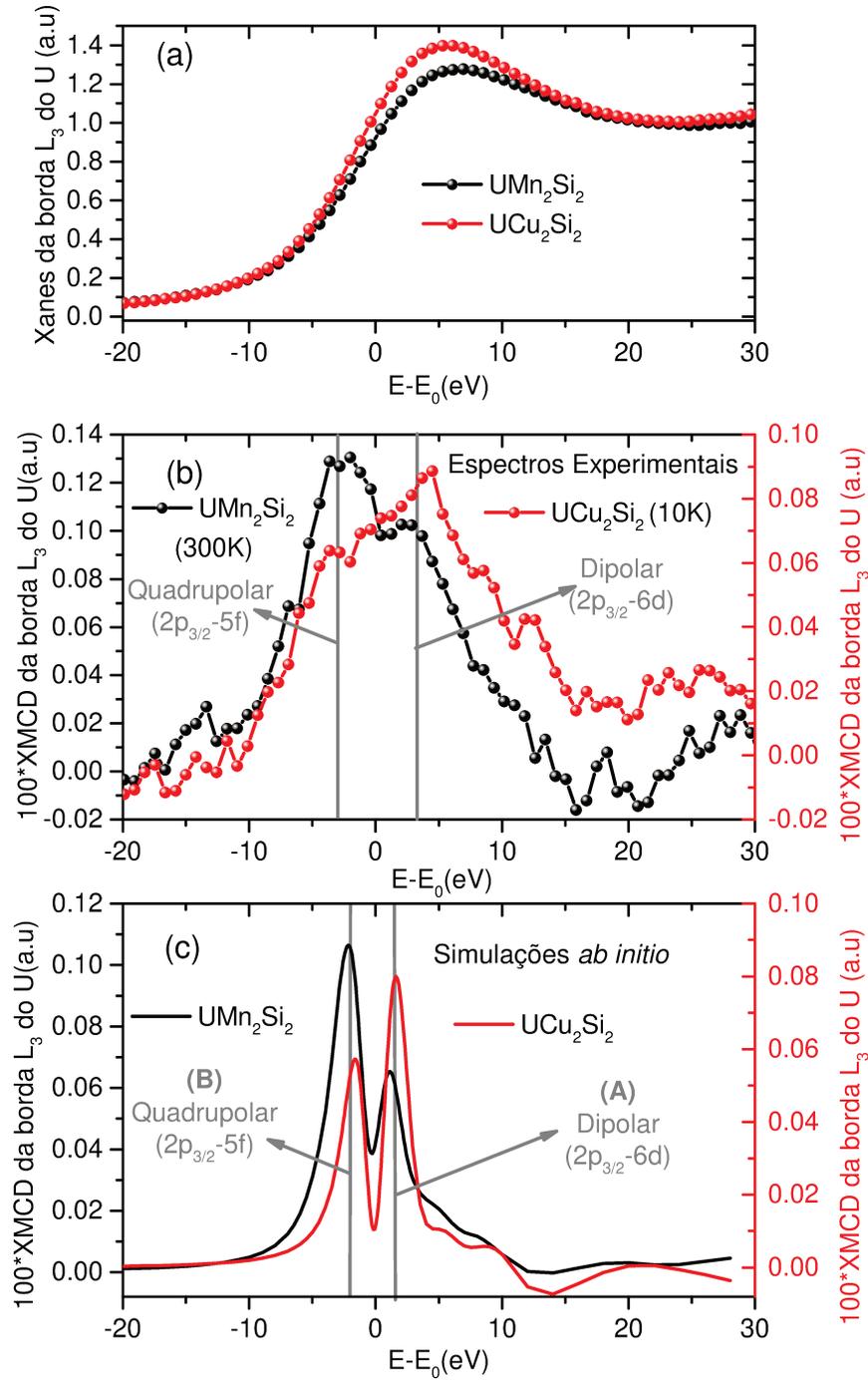
Simulações da estrutura eletrônica dos compostos em questão foram realizadas a

partir de cálculos *ab initio* com teoria do funcional da densidade (DFT) através do software WIEN2K, utilizando a aproximação de LDA +U (U=1.25 eV, retirado das referências [101, 98]) e incluindo o acoplamento spin órbita [48] para as direções de fácil magnetização [85, 86, 87], que em nosso caso era a direção <001> (eixo c) em ambos os compostos. Simulações *ab initio* dos espectros de XANES e XMCD foram realizadas utilizando a abordagem de espalhamento múltiplo implementada no código FDMNES [45] incluindo também o acoplamento spin-órbita.

## 8.3. Caracterização magnética como seletividade ao elemento químico

Os experimentos de susceptibilidade magnética e difração de nêutrons mostram que, embora os compostos de  $\text{UCu}_2\text{Si}_2$  e  $\text{UMn}_2\text{Si}_2$  ordenem ferromagneticamente, a origem do momento magnético é bastante distinta entre esses materiais com as razões pelas diferenças permanecendo inexplicadas. Uma descrição microscópica de cada átomo capaz de sondar diretamente a estrutura eletrônica destes materiais pode ser extremamente valiosa para o melhor entendimento do magnetismo nestes compostos. Uma forma de se obter esta descrição microscópica é fazer uso das técnicas de espectroscopia de absorção de raios X (XANES e XMCD) como pretendemos mostrar neste capítulo.

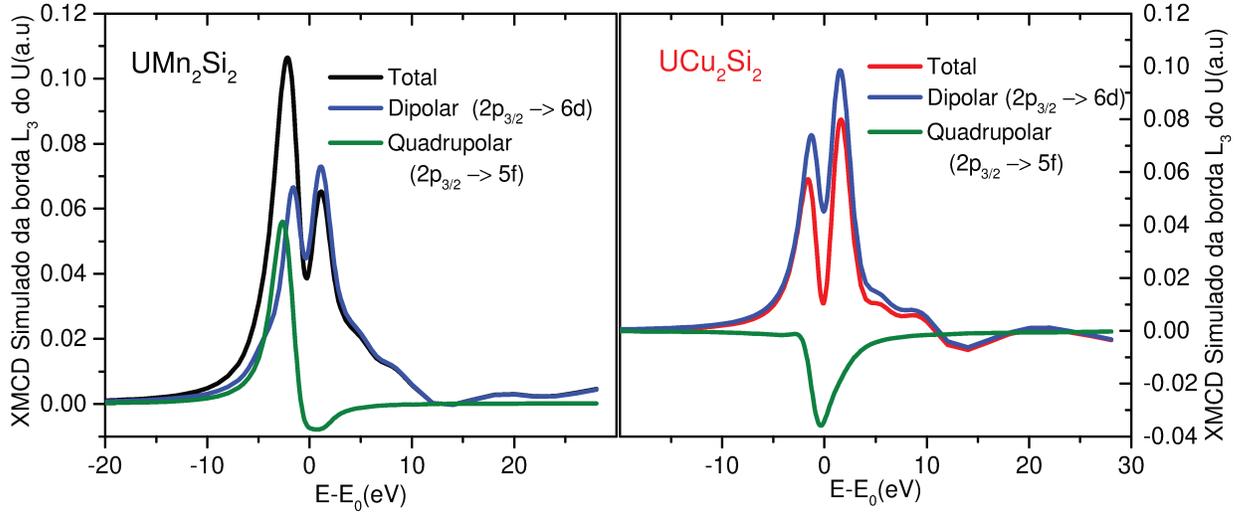
Na Figura 8.3 são apresentados os espectros experimentais de XANES e XMCD, junto com os espectros de XMCD simulados das bordas  $L_3$  dos compostos de  $\text{UT}_2\text{Si}_2$  (T=Cu e Mn). Ao compararmos os dois espectros de XANES observamos que a linha branca do composto  $\text{UCu}_2\text{Si}_2$  é um pouco maior do que a do  $\text{UMn}_2\text{Si}_2$ . A intensidade da linha branca depende do número de estados desocupados no estado final do fotoelétron, que neste caso corresponde ao estado *6d*. O fato de observarmos a linha branca mais elevada para o composto de Cu do que o de Mn pode ser entendida como uma menor hibridização entre os orbitais *6d* do U e *3d* do Cu, o que acarreta em uma menor ocupação. Este resultado está de acordo com o observado nas simulações de densidades de estados mostradas na Figura 8.5.



**Figura 8.3.:** Espectros de XANES (Superior) e XMCD (Inferior) da borda  $L_3$  do Urânio para os compostos de  $UCu_2Si_2$  e  $UMn_2Si_2$ . Em (c) são mostradas as simulações *ab initio* dos espectros de XMCD. As linhas em cinza são apenas guias para os olhos.

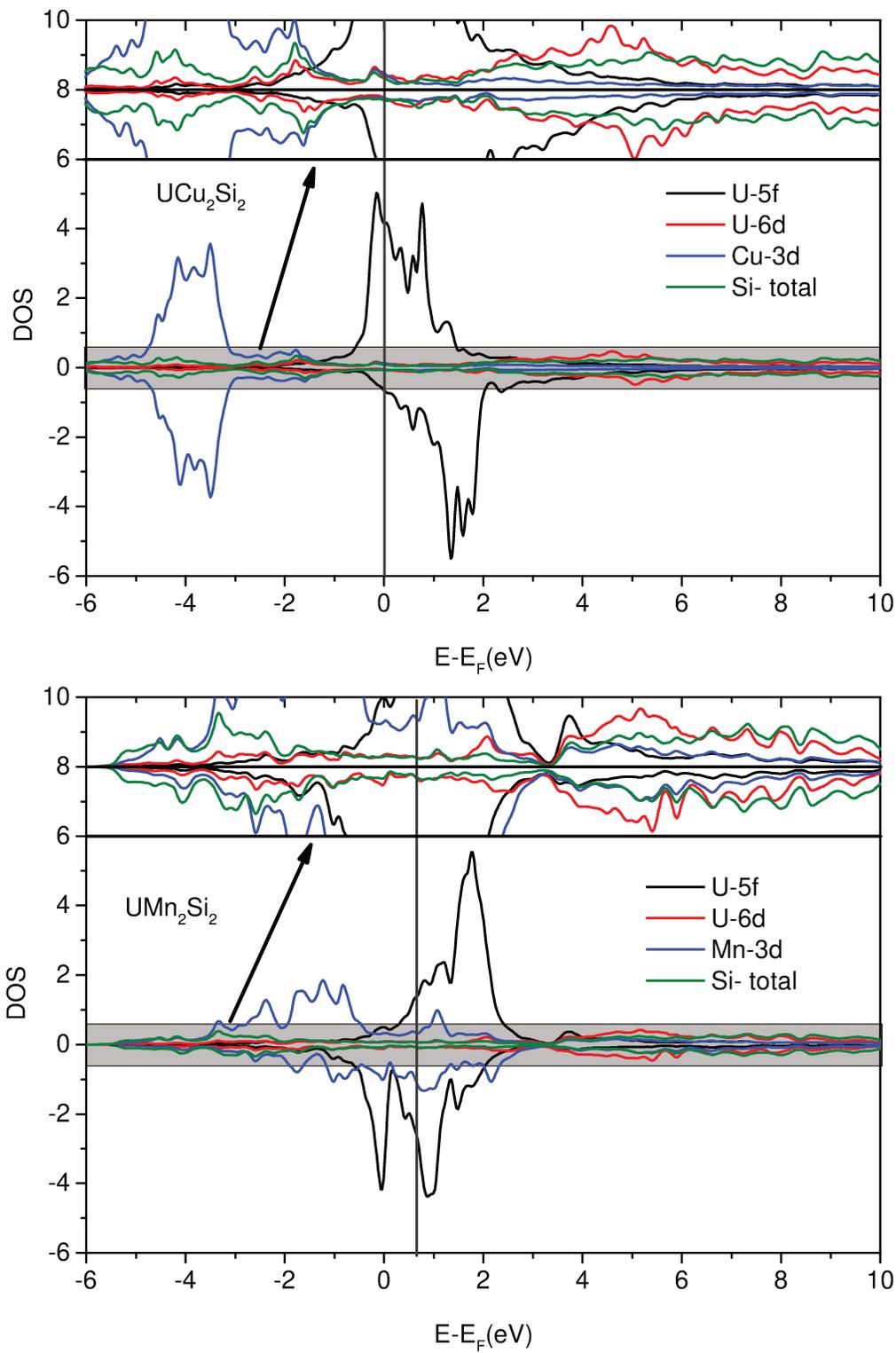
A Figura 8.3(b) mostra os espectros experimentais de XMCD na borda  $L_3$  do U dos compostos  $UT_2Si_2$  ( $T=Cu$  e  $Mn$ ) medidos em 10 K para o  $UCu_2Si_2$  e em 300 K para o composto de  $UMn_2Si_2$ . O fato de termos observado um sinal de XMCD em 300 K no composto de  $UMn_2Si_2$ , contraria os resultados de difração de nêutrons previamente reportados (Figura 8.2), e mostra que a forte hibridização entre os orbitais  $3d$  do Mn e  $5f$  do U, evidenciada na Figura 8.5, faz com que o íon de Mn que está ordenado ferromagneticamente induza um momento magnético na sub rede do Urânio. Os experimentos de XMCD mostram, para ambos os compostos, um sinal formado por dois picos positivos (A e B) que, baseado no método proposto no capítulo anterior, são os picos associados à transição dipolar, pico B, e à transição quadrupolar, pico A. Além disso vemos que a relação entre as intensidades destes dois picos é diferente entre esses compostos, o composto  $UCu_2Si_2$  apresenta o pico "dipolar" como o mais intenso, enquanto o  $UMn_2Si_2$  tem o pico "quadrupolar" mais intenso. Os dados experimentais apresentam boa concordância com os espectros simulados a partir de cálculos *ab-initio* usando o software FDMNES, Figura 8.3 (c). Para melhor entender o significado das diferenças nas amplitudes dos picos observados no espectro experimental é preciso observar as simulações *ab initio* deconvoluídas em suas contribuições dipolares e quadrupolares, mostradas na Figura 8.4.. Com base nas simulações, fica claro que a principal diferença para o sinal de XMCD está na orientação da contribuição quadrupolar, que é oposta a dipolar no caso do  $UCu_2Si_2$  e está na mesma direção para o caso do  $UMn_2Si_2$ . Como já discutido no capítulo anterior, a contribuição quadrupolar da seção de choque de absorção é decorrente da contribuição dos orbitais  $5f$ , os quais, como evidenciado por meio de cálculos da densidade de estados Figura 8.5 possuem orientação oposta entre esses dois compostos.

Embora os experimentos de difração de nêutrons tenham revelado que o íon de Cu não apresente momento no composto  $UCu_2Si_2$ , a alta densidade de estados desocupados próxima ao nível de Fermi reveladas pela intensidade da linha branca dos espectros de XANES da borda  $L_3$  do U associadas as simulações de DFT apresentadas na Figura 8.5 e ao fato de termos observado momento magnético no Urânio em 300 K no composto  $UMn_2Si_2$ , nos fizeram crer que pudesse existir um magnetismo induzido no íon de Cu de maneira semelhante a observada nos íons de Ga e Ge nos compostos de  $Eu_{0.5}Yb_{0.5}Ga_4$  e  $Gd_5Ge_2Si_2$  respectivamente [58, 102]. Para verificar a existência de magnetismo no íon de Cu nós efetuamos medidas de XMCD na borda K do Cu, que estão apresentadas na Figura 8.6, onde fica clara a existência de um sinal magnético. Vale ressaltar que em



**Figura 8.4.:** Simulações *ab initio* dos espectros de XMCD dos compostos de  $UCu_2Si_2$  e  $UMn_2Si_2$ . A partir das simulações pode se interpretar que os espectros experimentais podem ser descritos como uma soma de contribuições dipolares ( $6d$ ) e quadrupolares ( $5f$ ), como discutido no texto.

bordas K, não existe a ação do acoplamento spin órbita nos níveis eletrônicos de caroço ( $1s$ ), e portanto, o sinal de XMCD é uma prova direta do momento orbital do estado final  $3d$  do Cu. A fim de comparar a amplitude do sinal magnético induzido no Cu, efetuamos medidas de XMCD na borda K do Mn em 300 K no composto  $UMn_2Si_2$ , onde segundo os experimentos de difração de neutrons o Manganês apresenta um momento magnético de aproximadamente  $2\mu_B$ . Ao compararmos as amplitudes dos sinais de XMCD nas bordas K do Cu e do Mn, vemos que o sinal observado para o Mn é duas vezes maior do que o sinal observado no Cu, indicando que o momento induzido pela hibridização com o U no Cu deve ser de cerca de  $1\mu_B$  para um campo magnético de 1 T.



**Figura 8.5.:** Densidades de estados dos compostos  $UT_2Si_2$  ( $T=Cu$  (Superior),  $Mn$  (Inferior)).

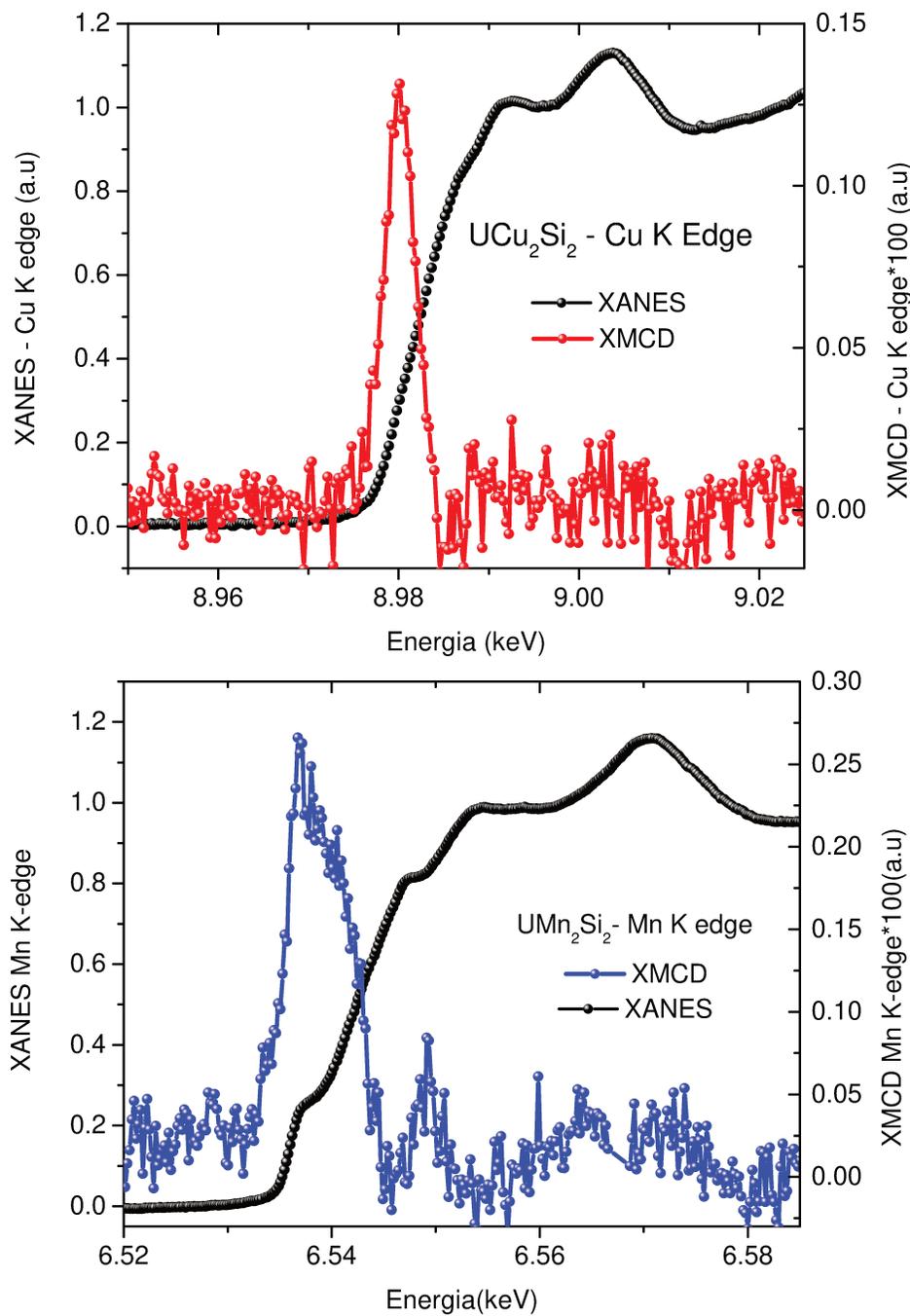


Figura 8.6.: XANES e XMCD das bordas K Cu e Mn .

## 8.4. Conclusões Parciais: $UT_2Si_2$ (T=Cu, Mn)

Neste trabalho nós usamos a seletividade ao elemento químico e ao orbital das técnicas de XANES e XMCD para sondar as propriedades eletrônicas dos compostos ferromagnéticos da família  $UT_2Si_2$  (T=Cu e Mn). Os experimentos XMCD realizados na borda  $L_3$  do Urânio no composto  $UMn_2Si_2$  revelaram que, ao contrário do reportado por experimentos de difração de nêutrons, o fato de o manganês estar ordenado ferromagneticamente à temperatura ambiente no composto de  $UMn_2Si_2$  e o seu orbital  $3d$  estar fortemente hibridizado com o nível  $5f$  do Urânio, faz com que seja induzido um momento magnético no íon de Urânio neste composto. De maneira similar, os experimentos de XMCD na borda K do Cu no composto de  $UCu_2Si_2$  mostraram que o Urânio induz um momento magnético no íon de Cu. Os espectros de XMCD na borda  $L_3$  do U foram simulados a partir de cálculos *ab-initio* e apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. Nossas simulações nos permitiram verificar que o momento magnético oriundo dos orbitais  $5f$ , que se manifesta através da intensidade do pico quadrupolar do espectro de XMCD, tem direção oposta entre esses dois compostos e é a responsável pela diferenças entre os espectros de XMCD na borda  $L_3$  do Urânio.

Em resumo, os resultados experimentais, suportados pelas simulações de densidade de estados, nos permitem afirmar que as hibridização entre os orbitais do  $5f$  Urânio e  $3d$  dos metais de transição, Cu e Mn, são as responsáveis por regular as interações magnéticas nestes materiais.



## 9. Conclusões Gerais e Perspectivas

Neste trabalho o papel das hibridizações  $(4f, 5f)/(5d, 6d)$  nas propriedades magnéticas de compostos intermetálicos à base de Európio e Urânio foi estudado por meio de medidas de dicroísmo circular magnético. Nossas investigações nos ajudaram no entendimento de diversos fenômenos físicos, tais como:

- **Instabilidades de Valência como função da temperatura e pressão**
- **Colapso do Magnetismo induzido pela aplicação de pressão física**
- **Importância da contribuição quadrupolar ao sinal de XMCD em altas energias**
- **Caráter localizado ou itinerante dos momentos magnéticos em actínídeos**
- **Indução de momento magnético**

Na primeira parte desta tese, nós estudamos o comportamento da valência do íon de Európio e do magnetismo do composto  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$  sob pressões de até 27 GPa. Nossos resultados evidenciaram que a valência do íon de Európio apresenta uma dependência com a temperatura, aumentando a medida que a temperatura é decrescida, e com a pressão física se tornando puramente 3+ acima de 15 GPa. Esta observação é contrária ao comportamento da valência do íon de Eu nesse composto reportado na literatura por meio de medidas indiretas como resistividade e susceptibilidade, reforçando a ideia de que para a correta determinação da valência é necessário o uso de técnicas capazes de efetuar essa medida diretamente, como é o caso da técnica de XANES. A profunda alteração na valência do íon de Európio como função da pressão acarretou em uma drástica mudança no estado magnético da amostra, observada pela queda abrupta e significativa do sinal de XMCD acima de 3 GPa. Nossos resultados suportados por simulações de densidades de estados mostraram que a mudança de valência do Európio

ocorre por meio de uma transferência de carga entre os seus níveis  $f$  e  $d$ , conjuntamente com uma redução das cargas compartilhadas entre os íons de Eu/Pt/Si, o que em outras palavras significa dizer que a aplicação de pressão tornou o orbital  $5d$  do Európio mais localizado e as cargas que inicialmente eram compartilhadas entre os íons de Eu/Pt/Si com a contração da rede passam a se localizar no orbital  $5d$  do Eu.

Na segunda parte desta tese nós mostramos, até nosso conhecimento, os primeiros resultados de dicroísmo circular magnético nas bordas  $L_{2,3}$  do Urânio para os compostos  $UM_2$  ( $M=Ga$  e  $Ge$ ) e  $UX$  ( $X=Te$  e  $Se$ ). O sinal observado apresentou dois picos evidentes os quais, segundo nossas simulações *ab initio* dos espectros, estão relacionados aos orbitais  $5f$  (termo quadrupolar da seção de choque) e  $6d$  (termo dipolar da seção de choque) respectivamente. Apresentamos também como o uso da técnica de dicroísmo circular magnético combinada com simulações de teoria do funcional densidade (DFT), pode ser útil para estudar o grau de hibridização entre os orbitais  $5f-6d$  e assim obter informações a respeito do caráter itinerante/localizado do magnetismo de cada um dos compostos. Aplicando a metodologia elaborada anteriormente efetuamos o estudo do magnetismo dos compostos de  $UT_2Si_2$  ( $T=Cu$  e  $Mn$ ) medindo o sinal de XMCD na borda  $L_3$  do Urânio e nas bordas  $K$  do  $Cu$  e do  $Mn$ . Os espectros de XMCD mostraram que ao contrário do previamente reportado na literatura, tanto o Urânio como os metais  $3d$  nesses materiais apresentam um momento magnético não nulo na região de ordenamento ferromagnético e portanto as hibridizações entre os níveis  $U-5f$  e  $T-3d$  regulam as propriedades magnéticas nestes dois materiais. Além disso mostramos que no composto  $UCu_2Si_2$  o momento oriundo dos níveis  $5f$  (contribuição quadrupolar) é antiparalelo ao momento dos níveis  $6d$  (contribuição dipolar) e este alinhamento antiparalelo entre os momentos  $5f$  e  $6d$  é a causa da transição "antiferromagnética" observada em 106 K para esse material.

Considerando as várias dificuldades técnicas inerentes a realização dos experimentos aqui apresentados, como por exemplo, a realização de medidas de espectroscopia sob alta pressão em energias relativamente baixas (6.9 keV) em compostos com baixo momento magnético, a dificuldade de manipulação de amostras com Urânio e o baixo fluxo disponível para a realização de medidas nas bordas  $L_{2,3}$  do U, o que faz com que estes experimentos demandem muito tempo. Esse sucesso somado ao fato de que os experimentos sob pressões realizados no APS ajudaram no desenvolvimento de instrumentações para experimentos sob pressão que hoje encontram-se disponíveis no LNLS e o fato de os experimentos de XMCD nas bordas  $L_{2,3}$  do U serem pioneiros no

mundo, mostram que os resultados obtidos foram excelentes. Dessa forma esse trabalho foi capaz de ratificar/questionar modelos e hipóteses feitos baseados na análise de dados de técnicas "convencionais", bem como ir além destes, mostrando a importância da hibridização  $f/d$  no magnetismo dos compostos intermetálicos estudados neste trabalho.

Este completo estudo, por meio de técnicas de espectroscopia associadas a simulações *ab initio*, da estrutura eletrônica e das propriedades magnéticas deste materiais pode ser bastante útil para validar ou não proposições teóricas e, portanto, deve orientar esforços para entender as estruturas magnéticas e eletrônicas de um grande número de compostos de intermetálicos que têm algumas das suas propriedades físicas ainda sem um entendimento pleno.



## A. Modelo Muffin-Tin

A aproximação muffin-tin descreve o potencial coulombiano do material em termos dos potenciais esférico. Desta forma um potencial esférico é atribuído a cada átomo da rede e a região entre os átomos recebe um potencial constante. A Figura 3.6 mostra uma representação desta aproximação.

Para transformar o potencial coulombiano de cada átomo para potencial esférico, primeiramente escreve-se a densidade de cargas radiais em termos da dependência radial da função de onda do átomo:

$$\rho(r) = 2 \sum_{nl} (2l + 2) r^2 |R_{nl}|^2 \quad (\text{A.1})$$

Desta forma, a contribuição dos elétrons para o potencial de cada átomo é dada por:

$$\vec{\nabla}^2 V_e = -4\pi\rho(r) \quad (\text{A.2})$$

Com isso, o potencial atômico esfericamente simétrico é escrito em termos da soma da contribuição nuclear com a contribuição eletrônica:

$$V = -\frac{Z}{r} - V_e \quad (\text{A.3})$$

## Espalhamento de um elétron por um potencial esférico

O espalhamento de elétrons num potencial esfericamente simétrico, como o descrito na seção anterior, por ser descrito a partir de um hamiltoniano do tipo:

$$H = H_0 + V \quad (\text{A.4})$$

, sendo  $H_0$  o hamiltoniano do íon livre:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (\text{A.5})$$

Com isso, definindo que  $|\psi\rangle$  e  $E$  são auto-estado e a auto-energia de  $H$ , e  $|\varphi\rangle$  e  $E_0$  são o auto-estado e a auto-energia de  $H_0$  que conhecemos, temos:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \rightarrow (H_0 + V)|\psi\rangle = E|\psi\rangle \rightarrow (E - H_0)|\psi\rangle = V|\psi\rangle \quad (\text{A.6})$$

$$H_0|\varphi\rangle = E_0|\varphi\rangle \quad (\text{A.7})$$

É possível mostrar [44] que a Equação A.6 pode ser resolvida escrevendo o auto-estado em termos da solução homogênea, que é a solução da Equação A.7, mas uma solução particular que tem a forma:

$$|\psi\rangle_{\text{particular}} = \frac{1}{E - H_0} V |\varphi\rangle \quad (\text{A.8})$$

Para garantir a continuidade, impomos aqui que a energia seja complexa, do tipo  $E = E + i\eta$ , onde o termo  $\eta$  no nosso caso está relacionando a perdas inelásticas como excitação de plasma e o tempo de vida do buraco deixado pelo fotoelétron. Desta forma, a solução do problema de espalhamento pode ser formalmente escrita em termos

da equação de Lippman-Scwinger:

$$|\psi \rangle = |\varphi \rangle + \frac{1}{E - H_0 + i\eta} V |\psi \rangle \quad (\text{A.9})$$

Assim, podemos escrever essa equação em termos de funções de Green, do tipo:

$$G_0 = \frac{1}{E - H_0 + i\eta} \rightarrow |\psi \rangle = |\varphi \rangle + G_0 V |\psi \rangle \quad (\text{A.10})$$

com  $G_0$  sendo a solução da equação:

$$\left( \frac{\vec{p}^2}{2m} - E_0 \right) G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{A.11})$$

onde  $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$  representa a função delta de Dirac.

Nota-se na equação acima que,  $G_0(\vec{r} - \vec{r}')$  é um propagador que leva o elétron de  $\vec{r}'$  para  $\vec{r}$ .

Vamos agora definir algumas relações que são fundamentais para a teoria de XAFS, desenvolvida no capítulo 3 desta tese de doutorado. Primeiramente vamos reescrever a equação de Lippmann-Schwinger (equação Equação A.9), da seguinte forma:

$$\begin{aligned} |\psi \rangle &= |\varphi \rangle + \frac{1}{E - H_0 + i\eta} V |\psi \rangle \rightarrow (E - H_0 + i\eta) |\psi \rangle = (E - H_0 + i\eta) |\varphi \rangle + V |\psi \rangle \\ (E - H_0 - V + i\eta) |\psi \rangle &= (E - H_0 + i\eta) |\varphi \rangle \rightarrow (E - H + i\eta) |\psi \rangle = (E - H_0 + i\eta) |\varphi \rangle \\ (E - H + i\eta) |\psi \rangle &= (E - H_0 + i\eta) |\varphi \rangle + (V - V) |\varphi \rangle \end{aligned}$$

$$|\psi \rangle = |\varphi \rangle + \frac{1}{E - H + i\eta} V |\varphi \rangle \quad (\text{A.12})$$

assim, podemos definir:

$$G = \frac{1}{E - H + i\eta} \rightarrow |\psi \rangle = |\varphi \rangle + G V |\varphi \rangle \quad (\text{A.13})$$

Como mostrado na referência [44], é conveniente que a matriz de transição do espalhamento,  $T$ , seja definida tal que:

$$V|\psi \rangle = T|\varphi \rangle \quad (\text{A.14})$$

assim, utilizando a Equação A.10 temos que:

$$|\psi \rangle = |\varphi \rangle + G_0 V |\psi \rangle \rightarrow |\psi \rangle = |\varphi \rangle + G_0 T |\varphi \rangle \quad (\text{A.15})$$

comparando se a Equação A.13 e a Equação A.15 fica fácil notar que :

$$GV = G_0 T \quad (\text{A.16})$$

Desta maneira podemos reescrever a função de Green da equação Equação A.13 de modo que:

$$\begin{aligned} G &= \frac{1}{E - H + i\eta} = (E - H + i\eta)^{-1} = (E - H_0 - V + i\eta)^{-1} = (E - H_0 + i\eta - V)^{-1} = \\ G &= (G_0^{-1} - V)^{-1} \rightarrow (G_0^{-1} - V)G = 1 \rightarrow G_0^{-1}G - VG = 1 \rightarrow G_0^{-1}G = 1 + VG \end{aligned}$$

$$G = G_0 + G_0 V G \rightarrow G = G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots \quad (\text{A.17})$$

A equação acima nos mostra que a função de Green para o sistema inteiro (que depende de  $H$ ) pode ser escrita em termos da função de Green do elétron livre e de  $V$ .

Vamos agora considerar a aproximação Muffin-Tin para o potencial, de maneira que podemos reescrevê-lo como:

$$V = \sum_n v_n \quad (\text{A.18})$$

onde  $v_n$  é o potencial esférico de cada átomo na rede. Assim, a Equação A.16 pode

ser escrita em termos dos parâmetros do potencia  $v_n$  :

$$G_n v_n = G_0 t_n \tag{A.19}$$

para a qual  $t_n$  e  $G_n$  são a matriz de transição e a função de Green do átomo  $n$ . Assim podemos mostrar de modo análogo ao feito anteriormente que:

$$v_n = t_n - v_n G_0 t_n \rightarrow v_n = t_n - t_n G_0 t_n + t_n G_0 t_n G_0 t_n + \dots$$

ou ainda, com um pouco de álgebra podemos mostrar que:

$$G = G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m G_0 + \dots \tag{A.20}$$

Portanto, o propagador  $G$  do sistema está escrito em termos de propagadores do elétron livre e matrizes de transição de cada átomo da rede. Da mesma forma podemos escrever a matriz de transição do sistema como:

$$T = \sum_n t_n + \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m + \dots \tag{A.21}$$



# Referências Bibliográficas

- [1] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S.R. Julian, I. R. Walker, R.K. Freye, W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature*, 394:39–43, Feb 1998.
- [2] H. Nakamura, Y. Jitaoka, H. Yamada, and K. Asayama. *J. Magn. Magn. Mater.*, 517:76–77, 1988.
- [3] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State*.
- [4] A. J. Freeman and R. E. Watson. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 127:2058–2075, Sep 1962.
- [5] A. Bianconi. *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. D.C. Koningsberger and R. Prins (editors)- Jon Wiley and Sons, 1988.
- [6] M. McElfresh. *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements - Featuring Quantum Design Magnetic Property Measurement System*. Quantum Design, 1994.
- [7] A. Mitsuda, T. Goto, N. Takeshita, and N. Mori. Magnetic and transport properties of  $\text{eupT}_2\text{Si}_2$  under high pressure. *Acta Physica Polonica B*, 34(2):1149–1153, 2003.
- [8] A. Szytula and J. Leciejewicz. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, page p.133.
- [9] R.J. Elliot. *Magnetic Properties of Rare Earth Metal*. Plenum Press, New York, 1972.

- [10] George H. Vineyard. Multiple scattering of neutrons. *Phys. Rev.*, 96:93–98, Oct 1954.
- [11] W. Trzebiatowski, A. Sliwa, and B. Stalinski. *Roczn. Chemii*, 26:110, 1952.
- [12] M. B. Maple, J. W. Chen, S. E. Lambert, Z. Fisk, J. L. Smith, H. R. Ott, J. S. Brooks, and M. J. Naughton. Upper critical magnetic field of the heavy-fermion superconductor  $UBe_{13}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 54:477–480, Feb 1985.
- [13] L. Vinokurova, I. Ivanov, and Szytula. High field magnetization in  $RCo_2X_2$  compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 99:193–198, 1991.
- [14] G. Stewart. Heavy-fermion systems. *Rev. Mod. Phys.*, 56:755–787, Oct 1984.
- [15] C. Lin, J. Teter, J. Crow, T. Mihalisin, J. Brooks, A. Abou-Aly, and G. Stewart. Observation of magnetic-field-induced superconductivity in a heavy-fermion antiferromagnet:  $CePb_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, 54:2541–2544, Jun 1985.
- [16] E. Bauminger, D. Froindlich, I. Nowik, S. Ofer, I. Felner, and I. Mayer. Charge fluctuations in europium in metallic  $EuCu_2Si_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 30:1053–1056, May 1973.
- [17] R. Nagarajan, E.V. Sampathkumaran, L.C. Gupta, R. Vijayaraghavan, V. Prabhawalkar, Bhaktdarshan, and B.D. Padalia. Mossbauer and x-ray absorption spectroscopic measurements on the new mixed-valence system  $EuNi_2P_2$ . *Physics Letters A*, 84(5):275 – 277, 1981.
- [18] H.J. Hesse, R. Lubbers, M. Winzenick, H.W. Neuling, and G. Wortmann. Pressure and temperature dependence of the  $Eu$  valence in  $EuNi_2Ge_2$  and related systems studied by mossbauer effect x-ray absorption and x-ray diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, 246:220–231, 1997.
- [19] B Chevalier, J M D Coey, B Lloret, and J Etourneau.  $EuNi_2Si_2$ : a new intermediate valence compound. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19(23):4521, 1986.

- [20] M.M. Abd Elmeguid, Ch. Sauer, U. Kobler, and W. Zinn. Valence state and magnetic interactions in magnetically ordered  $\text{eu}(\text{pd}_{1-x}\text{au}_x)_2\text{si}_2$ . *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter*, 60(2-4):239–248, 1985.
- [21] M. Abd Elmeguid, Ch. Sauer, and W. Zinn. Pressure-induced valence change of eu in  $\text{eu}(\text{pd}_{0.8}\text{au}_{0.2})_2\text{Si}_2$ : Collapse of magnetic order. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2467–2470, Nov 1985.
- [22] P.W. Bridgman. Theoretically interesting aspects of high pressure phenomena. *Rev. Mod. Phys.*, 7:1–33, 1935.
- [23] J. Canton. Experiments to prove that water is not incompressible. *Trans. Roy. Soc.*, 48:640–643, 1762.
- [24] P.W. Bridgman. *The Physics of High Pressure*, volume 2 edition. LTD London, 1949.
- [25] A. Van Valkenburg C. E. Weir, E. R. Lippincott and E. N. Bunting. Infra-red studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 63A:55–62, 1959.
- [26] J. D. Barnett R. A. Forman, G. J. Piermarini and S. Block. Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. *Science*, 176:284–285, 1972.
- [27] K. T. Moore and G. van der Laan. Nature of the 5f states in actinide metals. *Rev. Mod. Phys.*, 81:235, 2009.
- [28] R.L. Carlin. *Magnetochemistry*. Spring-Verlag, 1986.
- [29] Albert Narath and H. Weaver. Effects of electron-electron interactions on nuclear spin-lattice relaxation rates and knight shifts in alkali and noble metals. *Phys. Rev.*, 175:373–382, Nov 1968.
- [30] J.D. Lee. *Química Inorgânica não tóxica concisa*, volume 2 edition. Edgard Bluceher Ltda, 1999.
- [31] S. Blundel. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press Inc, New York, 2001.

- [32] M. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, 96:99–102, Oct 1954.
- [33] Tadao Kasuya. A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on zener's model. *Progress of Theoretical Physics*, 16(1):45–57, 1956.
- [34] Kei Yosida. Magnetic properties of cu-mn alloys. *Phys. Rev.*, 106:893–898, Jun 1957.
- [35] P. Scott. N. Kaltsoyannis. *The f elements*. New York: Oxford University, 1999.
- [36] M. I. Darby. K. N. R. Taylor. *Physics of Rare Earth Solids*. London:Chapman and Hall, 1972.
- [37] E.C. Stoner. Collective electron ferromagnetism. *Proceedings of the Royal Society of London- Mathematical and Physical Sciences*, 152:656–678, 1936.
- [38] E.C. Stoner. Collective electron ferromagnetism. *Proceedings of the Royal Society of London- Mathematical and Physical Sciences*, 165:372–414, 1938.
- [39] E.C. Stoner. Collective electron ferromagnetism ii: energy and specific heat. *Proceedings of the Royal Society of London- Mathematical and Physical Sciences*, 169:339–371, 1939.
- [40] Farrel W. Lytle. The EXAFS family tree: a personal history of the development of extended X-ray absorption fine structure. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6(3):123–134, May 1999.
- [41] Christian Brouder and Muhammad Hikam. Multiple-scattering theory of magnetic x-ray circular dichroism. *Phys. Rev. B*, 43:3809–3820, Feb 1991.
- [42] C. A. Ashley and S. Doniach. Theory of extended x-ray absorption edge fine structure (exafs) in crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 11:1279–1288, Feb 1975.
- [43] G. Lawes, M. Kenzelmann, N. Rogado, K. Kim, G. Jorge, R. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, A. Harris, T. Yildirim, Q. Huang, S. Park, C. Broholm, and A. Ramirez. Competing magnetic phases on a kagomé staircase. *Phys. Rev. Lett.*, 93:247201, Dec 2004.

- [44] Eugen Merzbacher. *Quantum Mechanics*. John Wiley Sons.
- [45] Y. Joly. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Phys. Rev. B*, 63:125120, 2001.
- [46] Frank de Groot. Multiplet effects in x-ray spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 49(1,2):31,63, 2005. Synchrotron Radiation in Inorganic and Bioinorganic Chemistry.
- [47] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B*, 58:7565–7576, Sep 1998.
- [48] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001.
- [49] A. Ankudinov, B. Ravel, J. Rehr, and S. Conradson. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B*, 58:7565–7576, Sep 1998.
- [50] R.M. Galera, Y. Joly, A. Rogalev, and N. Binggeli. The quadrupolar contribution to the x-ray magnetic dichroism in rezn compounds. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20:395217, 2008.
- [51] M. Reehwis and W. Jeitsko. j. *J. Phys. Chem. Solids*, 48:667–673, 1987.
- [52] Z. Fisk and J.P. Remeika. j. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, v, 1989.
- [53] Hirofumi Wada, Tomonori Sakata, Akihiro Nakamura, Akihiro Mitsuda, Masayuki Shiga, Yasunori Ikeda, and Yoshichika Bando. Thermal expansion and electrical resistivity of euni 2(sil-xgex)2. *Journal of the Physical Society of Japan*, 68(3):950–953, 1999.
- [54] B.D. Josephson. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters*, 1(7):251 – 253, 1962.

- [55] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, Fitch A. N. Hanfland, M., and D. Hausermann. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *High Press. Res.*, 14:235–248, 1996.
- [56] J. C. Lang and G. Srajer. Bragg transmission phase plates for the production of circularly-polarized x-rays. *Rev. Sci. Instruments*, 66:1540–1542, 1995.
- [57] J. C. Cezar, N. M. Souza-Neto, C. Piamonteze, E. Tamura, F. Garcia, E. J. Carvalho, R. T. Neueschwander, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, A. Caneiro, N. E. Massa, M. J. Martinez-Lope, J. A. Alonso, and J.-P. Itie. Energy-dispersive x-ray absorption spectroscopy at InIs: investigation on strongly correlated metal oxides. *J. Synchrotron Rad.*, 17:93, 2010.
- [58] G. Loula, R. dos Reis, D. Haskel, F. Garcia, N. Souza-Neto, and F. Gandra. High-pressure tuning of valence and magnetic interactions in  $\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ga}_4$ . *Phys. Rev. B*, 85:245128, Jun 2012.
- [59] R. Nagarajan, E.V. Sampathkumaran, and R. Vijayaraghavan. Unusual  $^{151}\text{Eu}$  mossbauer line broadening in  $\text{EuPt}_2\text{Si}_2$ . *Physica B Condensed Matter*, 163:591 – 593, 1990.
- [60] Y. Ikeda, A. Mitsuda, N. Ietaka, T. Mizushima, Y. Isikawa, and T. Kuwai. Transport properties under high pressure of antiferromagnet with unstable eu valence. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 1):e62 – e64, 2007. Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism The International Conference on Magnetism.
- [61] N. Takeshita. *AIRAPT-17 Proceedings*, volume 1. Universities Press, Hyderabad, India, 200.
- [62] H. Wada, M. Hundley, R. Movshovich, and J. Thompson. Pressure effect on the valence transition of  $\text{EuNi}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ . *Phys. Rev. B*, 59:1141–1144, Jan 1999.
- [63] K. A. McEwen. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 1. North-Holland, Amsterdam, 1978.
- [64] W. Bi, N. Souza-Neto, D. Haskel, G. Fabbris, E. Alp, J. Zhao, R. Hennig, M. Abd-Elmeguid, Y. Meng, R. McCallum, K. Dennis, and J. Schilling. Syn-

- chrotron x-ray spectroscopy studies of valence and magnetic state in europium metal to extreme pressures. *Phys. Rev. B*, 85:205134, May 2012.
- [65] U. Benedict and W. B. Holzapfel. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, volume 17, chapter 113, page 245. Elsevier, 1993.
- [66] P. Santini, Romuald Lemanski, and P. Erdos. Magnetism of actinide compounds. *Advances in Physics*, 48:537, 1999.
- [67] T. Durakiewicz, C. D. Batista, J. D. Thompson, C. G. Olson, J. J. Joyce, G. H. Lander, J. E. Gubernatis, E. Guziewicz, M. T. Butterfield, A. J. Arko, J. Bonca, K. Mattenberger, and O. Vogt. Direct observation of itinerant magnetism in the 5f-electron system *ute*. *Phys. Rev. Lett.*, 93:267205, 2004.
- [68] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Stelner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Bralhtwalte, and J. Flouquet. Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in *uCe2*. *Nature*, 406:587, 2000.
- [69] M. Divis, M. Richter, H. Eschrig, and L. Steinbeck. Ab initio electronic structure, magnetism, and magnetocrystalline anisotropy of *uCe2*. *Phys. Rev. B*, 53:9658, 1996.
- [70] A. Kolomiets, L. Havela, J. Prchal, and A. V. Andreev. Anomalous increase of  $t_c$  in *uCe2* under pressure. *Journal of the Korean Physical Society*, 62:1572, 2013.
- [71] P. Chandra, P. Coleman, and R. Flint. Hysteric order in the heavy-fermion compound *uRu2Si2*. *Nature*, 493:621, 2013.
- [72] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, and P. Glatzel. Chemical state of complex uranium oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 111:253002, 2013.
- [73] N. M. Souza-Neto, J. Zhao, E. E. Alp, G. Shen, S. V. Sinogeikin, G. Lapertot, and D. Haskel. Reentrant valence transition in *euO* at high pressures: Beyond the bond-valence model. *Phys. Rev. Lett.*, 109:026403, 2012.
- [74] R. Caciuffo, G. van der Laan, L. Simonelli, T. Vitova, C. Mazzoli, M. A. De-necke, and G. H. Lander. Uranium 5d-5f electric-multipole transitions probed by nonresonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 81:195104, 2010.

- [75] T. Durakiewicz, J. J. Joyce, G. H. Lander, C. G. Olson, M. T. Butterfield, E. Guziewicz, A. J. Arko, L. Morales, J. Rebizant, K. Mattenberger, and O. Vogt. Electronic structure of actinide antimonides and tellurides from photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 70:205103, 2004.
- [76] S. Heathman, J.-P. Rueff, L. Simonelli, M. A. Denecke, J.-C. Griveau, R. Ca-ciuffo, and G. H. Lander. Resonant x-ray emission spectroscopy at the l3 edge of americium up to 23 gpa. *Phys. Rev. B*, 82:201103, 2010.
- [77] A. L. Cornelius, J. S. Schilling, O. Vogt, K. Mattenberger, and U. Benedict. High-pressure susceptibility studies on the ferromagnetic uranium monochalcogenides us, use and ute. *J. Magn. Magn. Mater.*, 161:169, 1996.
- [78] Narcizo M. Souza-Neto, Daniel Haskell, Yuan-Chieh Tseng, and Gerard Lapertot. Pressure-induced electronic mixing and enhancement of ferromagnetic ordering in eux (x = te, se, s, o) magnetic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 102:057206, 2009.
- [79] F. L. Boariu, C. Bareille, H. Schwab, A. Nuber, P. Lejay, T. Durakiewicz, F. Reiert, and A. F. Santander-Syro. Momentum-resolved evolution of the kondo lattice into "hidden order" in uru<sub>2</sub>si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 110:156404, 2013.
- [80] A. B. Shick and W. E. Pickett. Magnetism, spin-orbit coupling, and superconductivity pairing in uge<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 86:300, 2001.
- [81] L. M. Silva, F. G. Gandra, A. N. Medina, A. O. Santos, and L. P. Cardoso. Magnetization and specific heat and magnetocaloric effect in uga<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 97:10A921, 2005.
- [82] K. Mattenberger, L. Scherrer, and O. Vogt. Crystal growth of uranium monochalcogenides and mononictides by mineralization in a special electron beam furnace. *J. Crystal Growth*, 67:467, 1984.
- [83] G. Busch, O. Vogt, A. Delapalme, and G. H. Lander. Magnetisation and neutron studies of ute and usb<sub>0.8</sub>te<sub>0.2</sub>. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 12:1391, 1979.
- [84] H. C. N. Tolentino, J. C. Cezar, N. M. Souza-Neto, and A. Y. Ramos. Linear and circularly polarized light to study anisotropy and resonant scattering in magnetic films. *J. Synchrotron Rad.*, 12:168, 2005.

- [85] O. Vogt and K. Mattenberger. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, volume 17, chapter 114, page 301. Elsevier, 1993.
- [86] A. V. Andreev, K. P. Belov, A. V. Deriagin, R. Z. Levitin, and A. Menovsky. Magnetic and magnetoelastic properties of the uga2 intermetallic compound. *Journal de Physique*, 40:C4, 1979.
- [87] T. Sakon, S. Saito, K. Koyama, S. Awaji, I. Sato, T. Nojima, K. Watanabe, M. Motokawa, and N. K. Sato. Magnetic anisotropy study of uge2 in a static high magnetic field. *Journal of Physics: Conference Series*, 51:255, 2006.
- [88] A. O. Shorikov, J. E. Medvedeva, A. I. Poteryaev, V. V. Mazurenko, and V. I. Anisimov. Ab initio investigation of uranium monochalcogenides. *JETP Letters*, 91:486, 2010.
- [89] Tetsuo Okane, Yukiharu Takeda, Jun Okamoto, Kazutoshi Mamiya, Takuo Ohkochi, Shin ichi Fujimori, Yuji Saitoh, Hiroshi Yamagami, Atsushi Fujimori, Akira Ochiai, and Arata Tanaka. Soft x-ray magnetic circular dichroism study of uranium monochalcogenides at uranium n4,5 absorption edges. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77:024706, 2008.
- [90] N. Kernavanois, P. Dalmas de Reotier, A. Yaouane, J.-P. Sanchez, V. Honkimaki, T. Tschentscher, J. McCarthy, and O. Vogt. Orbital and spin magnetism in us-comparison with use and ute. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:9677, 2001.
- [91] R-M GalÃ©ra, Y Joly, A Rogalev, and N Binggeli. The quadrupolar contribution to x-ray magnetic circular dichroism in rezn compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(39):395217, 2008.
- [92] N. B. Perkins, J. R. Iglesias, M. D. Nunez-Regueiro, and B. Coqblin. Coexistence of ferromagnetism and kondo effect in the underscreened kondo lattice. *Europhysics Letters*, 79:57006, 2007.
- [93] N. Tateiwa, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, and Z. Fisk. Unconventional critical scaling of magnetization in ferromagnetic uranium superconductors uge2 and urhge. *Phys. Rev. B*, 89:064420, 2014.

- [94] L. Sandratskii and J. Kübler. Magnetism of  $ut_2si_2$  ( $T = cr, mn, fe, co, ni, cu, ru, rh, pd, os$ ) from spin-density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 50:9258–9264, Oct 1994.
- [95] L. Chelmicki, J. Leciejewicz, and A. Zygmunt. Magnetic properties of  $\{UT_2Si_2\}$  and  $\{UT_2Ge_2\}$  ( $t = co, ni, cu$ ) intermetallic systems. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(5):529 – 538, 1985.
- [96] A. Szytuka, S. Siek, J. Leciejewicz, A. Zygmunt, and Z. Ban. Neutron diffraction study of  $\{UT_2X_2\}$  ( $t=mn, fe, x =si, ge$ ) intermetallic systems. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49(9):1113 – 1118, 1988.
- [97] Tatsuma D. Matsuda, Yoshinori Haga, Shugo Ikeda, Andrei Galatanu, Etsuji Yamamoto, Hiroaki Shishido, Mineko Yamada, Jun-Ichi Yamaura, Masato Hedo, Yoshiya Uwatoko, Takuya Matsumoto, Toshiya Tada, Satoru Noguchi, Toyonari Sugimoto, Keitaro Kuwahara, Kazuaki Iwasa, Masahumi Kohgi, Rikio Settai, and Yoshichika Onuki. Electrical and magnetic properties of a single crystal  $ucu_2si_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 74(5):1552–1556, 2005.
- [98] Samir F. Matar, Vasudeva Siruguri, and Volker Eyert. Magnetic ground state of  $\{UCu_2X_2\}$  ( $x=si, ge$ ) from first principles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 305(1):264 –268, 2006.
- [99] S.B. Roy, A.K. Pradhan, P. Chaddah, and B.R. Coles. Interesting magnetic properties of  $\{UCu_2Si_2\}$ . *Solid State Communications*, 99(8):563 – 565, 1996.
- [100] R.S. Chaughule, R. Nagarajan, L.C. Gupta, R. Vijayaraghavan, A.D. Kulkarni, P. Raj, P. Suryanarayana, A. Sathyamoorthy, K. Shashikala, and R.J. Begum. Hyperfine magnetic field in ferromagnetic  $\{UMn_2Si_2\}$  and  $\{UMn_2Ge_2\}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 178:385–391, 1992. Selected papers presented at the 10th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements.
- [101] J.A. Morkowski, G. Chelkowska, M. Werwinski, A. Szajek, R. Trox, and C. Neise. X-ray photoemission spectrum, electronic structure, and magnetism of  $\{UCu_2Si_2\}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 509(25):6994–6998.
- [102] D. Haskel, Y. B. Lee, B. N. Harmon, Z. Islam, J. C. Lang, G. Srajer, Ya. Mudryk, K. A. Gschneidner, and V. K. Pecharsky. Role of  $ge$  in bridging ferromagnetism

in the giant magnetocaloric  $\text{gd}_5(\text{ge}_{1-x}\text{si}_x)_4$  alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 98:247205, Jun 2007.