

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Dissertação de mestrado

Estudo das propriedades físicas dos compostos
UPtSn e U(Cu,Au)Sn

George Dourado Loula

Orientador: Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Este exemplar corresponde à redação final da tese de Mestrado defendida pelo aluno George Dourado Loula e aprovada pela comissão julgadora

Campinas, SP.

27/04/2008

Julho de 2005.

Flávio César Guimarães Gandra

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

L931e	<p>Loula, George Dourado Estudo das propriedades físicas dos compostos UPtSn e U(Cu, Au)Sn / George Dourado Loula. -- Campinas, SP : [s.n.], 2005.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Flávio César Guimarães Gandra. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p style="text-align: center;">1. Calor específico. 2. Magnetização. 3. Campos cristalinos. I. Gandra, Flávio César Guimarães. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
-------	--

- **Título em inglês:** Study of the physical properties of the UPtSn and U(Cu, Au)Sn compounds
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Specific heat
 2. Magnetization
 3. Crystal field
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**

Prof. Flávio César Guimarães Gandra
Prof. Sérgio Gama
Prof. Renato de Figueiredo Jardim
- **Data da defesa:** 05.07.2005
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **GEORGE DOURADO LOULA – RA 14694**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 05/07/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Sérgio Gama – DFA/IFGW/UNICAMP

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

“Quero escrever minha história ou minhas memórias sem as inquietações das incertezas da juventude; maduramente, sensatamente. Minha história será uma história para velhos e adultos, e terá as tintas reais de uma existência intensa, honrada e ativa.”

Leônidas da Silva – Diamante Negro.

*Ao irmão César Augusto Dourado Loula (in memoriam),
aos meus pais, irmãos e demais familiares que muito me
apoiaram e incentivaram nessa fase dos meus estudos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de realizar mais esse sonho. Aos meus pais, Daniel e Ivone, minhas irmãs, Daniela e Laura, e demais familiares pelo apoio, suporte financeiro e amor incondicional.

Agradecimentos especiais ao orientador, Prof. Flávio C. G. Gandra, por acreditar em meu potencial, pela amizade, auxílio, incentivo, discussões e sugestões que me ajudaram a vencer as dificuldades encontradas ao longo do projeto. Agradeço também a seus familiares pelo companheirismo e palavras de conforto em momentos tristes.

Ao Prof. Lisandro Pavie Cardoso, Alfredo e Adenilson dos Santos pelas análises de raios-X das amostras e auxílio nos refinamentos dos espectros obtidos.

A Luzeli pelo auxílio nas medidas experimentais, acompanhando-me para que pudesse me familiarizar com os procedimentos de medida, pelas discussões e sugestões. Aos técnicos Sr. Carlos Moura e Jorge Pinheiro pelas ajudas.

À secretaria de Pós-Graduação, bibliotecários, secretárias do Departamento de Eletrônica Quântica e do Instituto.

Aos amigos da pós: Edílson, Tércio, Leverson, Narcizo, Fernando Sato, Willian (Magal), Rickson, Alex, Wagner, Felipe, Odilon, Cris, Rafael, Rodrigo, Marcela, André, Vagner, Júlio, Daniel, Davi Ortega, Sérgio, Davi Figueira, Alexandre, Pepe, Diego, Bruno, Jacson, Rogério, Juliano, Wendel, Thiago, e tantos outros que ajudaram a tornar esse período mais agradável – Saibam que sou muito grato a vocês também.

Agradecimentos aos amigos da Revista *Physicæ*, da organização dos Encontros de Jovens Pesquisadores, às 15 pessoas com as quais convivi, não simultaneamente, sob o mesmo teto, sempre num clima de muito respeito e amizade, aos amigos e professores do tempo de graduação em Campina Grande-PB, amigos de minha cidade natal, João Dourado-BA, à galera do futebol das terças e sextas-feiras, e ao SPFC pelas muitas alegrias.

Gostaria de agradecer, finalmente, ao CNPq pela sustentação financeira durante dois anos do projeto.

Muito obrigado!

RESUMO

Neste trabalho realizamos medidas de difração de raios-X, magnetização, calor específico e resistividade elétrica nos compostos da série U(Cu,Au)Sn, além do composto UPtSn, que pode cristalizar-se tanto na forma hexagonal (sem tratamento térmico) quanto cúbica, com tratamento térmico de 850°C por uma semana.

Na série UCu_(1-x)Au_(x)Sn verificamos que todos os compostos apresentam ordenamento antiferromagnético, sendo que a temperatura de ordenamento magnético (T_N) decresce com o aumento da concentração do substituinte. Além disso, percebe-se um pequeno aumento no calor específico eletrônico (γ) e no volume da célula unitária ao se inserir Au. O momento efetivo do urânio diminui de $3.44\mu_B$ para $x=0$ até $3\mu_B$ para $x=1$, devido a uma maior hibridização 5f-s,d decorrente da substituição do Cu por Au. Essa hibridização propicia diversas alterações nas propriedades físicas dos compostos.

Quanto ao sistema UPtSn, verificamos que o tratamento térmico ao qual a amostra é submetida influencia na formação estrutural do composto e as propriedades físicas de cada estrutura são muito distintas. A fase cúbica ordena antiferromagneticamente em 35K e o urânio apresenta momento magnético efetivo igual a $3.24\mu_B$, enquanto que a fase hexagonal ordena ferromagneticamente em 27K, e apresenta momento magnético efetivo de $2.82\mu_B$. Esta redução no momento efetivo pode ser devida ao efeito Kondo, mas os resultados experimentais não são conclusivos quanto a isto.

ABSTRACT

In this work we report on measurements of x-ray diffraction, magnetization, specific heat and electrical resistivity for the series U(Cu,Au)Sn and for UPtSn, which crystallize either with hexagonal (as-cast) or with cubic symmetry (annealed).

In the series $\text{UCu}_{(1-x)}\text{Au}_{(x)}\text{Sn}$ we verify that all the compounds order antiferromagnetically and the magnetic ordering temperature (T_N) decreases when the substitute's concentration is increased. We also noticed a small increase of the electronic specific heat coefficient and unit cell volume by replacing Au for Cu. The effective moment is reduced from $3.44\mu_B$ at $x=0$ to $3\mu_B$ at $x=1$ due to a more effective 5f-s,d hybridization. This hybridization is responsible for the physical properties of these compounds.

For UPtSn we found that the thermal treatment can define the structure of the compound. The physical properties of both compound are quite different. The cubic phase is AF with $T_N = 35\text{K}$ and present $\mu_{\text{eff}} = 3.24\mu_B$ while the hexagonal phase orders at 27K with $\mu_{\text{eff}} = 3\mu_B$. Such reduction of the effective moment may be due to the Kondo effect but the experiments were not conclusive about this.

SUMÁRIO

Agradecimentos	ix
Resumo	xiii
Abstract	xv
Sumário	xvii
Lista de figuras	xxi
Lista de tabelas	xxvii
Introdução	1
Capítulo 1 – calor específico	5
1.1 – Definição	5
1.2 – Contribuição da rede – Fônons	6
1.3 – Contribuição eletrônica	9
1.4 – Contribuição de ordenamento magnético	13
1.5 – Contribuição Kondo	15
Capítulo 2 – Magnetização	17
Capítulo 3 – Campo Cristalino	23
3.1 – Campo cristalino fraco, médio ou forte	24
3.2 – Teoria de Campo cristalino	25

3.3 – Níveis de energia do Campo Cristalino hexagonal para U^{3+} e U^{4+}	28
3.4 – Níveis de energia do Campo Cristalino cúbico para U^{3+} e U^{4+}	31
3.5 – Contribuição do CC nas propriedades macroscópicas	34
3.5.1 - Calor específico Schottky e entropia	34
3.5.2 - Contribuição na Magnetização	38
Capítulo 4 – Equipamentos e Técnicas Experimentais	39
4.1 – Calor específico	39
4.2 – Magnetização	41
Capítulo 5 – Preparação de amostras, resultados e discussões	45
5.1 – UPtSn	45
5.1.1 - Preparação de amostras	45
5.1.2 - Difração de raios-X	46
5.1.3 – Magnetização	49
5.1.4 - Calor específico	54
5.2 - U(Cu,Au)Sn	58
5.2.1 - Preparação de amostras	58
5.2.2 - Difração de raios-X	59
5.2.3 – Magnetização	63
5.2.4 - Calor específico	65
Capítulo 6 – Conclusões e perspectivas	71
Referências	75

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Função distribuição de Fermi-Dirac no zero absoluto e em uma temperatura $T \ll \varepsilon_F/k$**10**
- Figura 2.1: Dependência entre a susceptibilidade magnética e a temperatura para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos.....**22**
- Figura 3.1: Diagramas de energia versus x (razão entre os parâmetros de campo cristalino de quarta e sexta ordem) para (a) $J=9/2$ e (b) $J=4$, em simetria hexagonal^[7] com $B_2=0$**30**
- Figura 3.2: Esquema de níveis de energia do U^{3+} e U^{4+} em simetria hexagonal, tomando $x=0$ e $W=5$**31**
- Figura 3.3: Diagramas de energia versus x (razão entre os parâmetros de campo cristalino de quarta e sexta ordem) para (a) $J=9/2$ e (b) $J=4$, em simetria cúbica^[6].....**33**
- Figura 3.4: Esquema de níveis de energia do U^{3+} e U^{4+} em simetria cúbica, tomando $x=0$ e $W=5$**34**
- Figura 3.5: Calor específico Schottky para um sistema de dois níveis em função de T/Δ , para diferentes valores de g_2/g_1**36**
- Figura 4.1: Esquema mostrando as conexões térmicas e plataforma da amostra no equipamento PPMS.....**39**

Figura 4.2: Desenho esquemático da montagem experimental utilizada nas medidas de calorimetria.....	41
Figura 5.1: Refinamento Rietveld do espectro de raios-X em pó dos compostos UPtSn hexagonal e cúbico. Obtivemos $R_{wp} \approx 15\%$ para estrutura cúbica e $R_{wp} \approx 21\%$ para estrutura hexagonal.....	47
Figura 5.2: Estrutura cristalográfica do composto cúbico UPtSn. (a) visão ao longo de um dos eixos do cristal. (b) visão em perspectiva.....	49
Figura 5.3: Curva M vs T (ZFC e FC) para os compostos UPtSn (a) hexagonal, com $H=0.1T$ e (b) cúbico, com $H=0.05T$. Em destaque são mostradas as curvas M vs H para as temperaturas $T = 2K, 20K, 30K$ e $45K$	50
Figura 5.4: (a) Curva M vs T pode ser aproximada por uma parábola com extrapolação sobre T igual a θ_C . (b) Curva M^2 vs T resulta numa linha reta que projetada sobre T dá o valor de θ_C	52
Figura 5.5: Curva $\chi^{(-1)}$ vs T para os compostos UPtSn (a) hexagonal com $H=0.1T$ e (b) cúbico, com $H=0.05T$. As funções mostradas resultam do ajuste linear das curvas, nos intervalos indicados.....	53
Figura 5.6: Curva c vs T para os compostos UPtSn hexagonal e cúbico. (\bullet) corresponde aos dados experimentais obtidos com o PPMS, (—) corresponde à simulação levando-se em consideração todas as contribuições possíveis para o calor específico. (\circ) corresponde às contribuições eletrônicas e de fônons, e (—) corresponde às contribuições de campo cristalino e de Kondo.....	56
Figura 5.7: Variação da entropia magnética em função da temperatura para as amostras cúbica e hexagonal do composto UPtSn.....	57

Figura 5.8: Estrutura cristalográfica, posições atômicas e distância entre átomos vizinhos de urânio nos compostos UCuSn e UAuSn.....	60
Figura 5.9: Difratoformas de raios-X das amostras $x=0$, $x=0.5$ e $x=1.0$ da série $UCu_{(1-x)}Au_{(x)}Sn$. As linhas em vermelho correspondem aos espectros observados, enquanto que em azul e em preto tem-se o espectro calculado e a diferença entre ambos, respectivamente.....	61
Figura 5.10: Variação do volume da célula unitária ao longo da série $UCu_{(1-x)}Au_{(x)}Sn$	62
Figura 5.11: Curvas de magnetização (FC e ZFC) em função da temperatura para amostras da série $U(Cu,Au)Sn$	63
Figura 5.12: Curvas $\chi^{(-1)}$ vs T para os compostos $UCu_{0.9}Au_{0.1}Sn$ e $UAuSn$. As funções mostradas resultam do ajuste linear das curvas para temperaturas superiores a 110K.....	64
Figura 5.13: Calor específico em função da temperatura para $x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,8; 0,9$ e $1,0$ da série $UCu_{(1-x)}Au_{(x)}Sn$. No detalhe da primeira figura, mostra-se a variação da temperatura de ordenamento de algumas amostras.....	66
Figura 5.14: Variação da temperatura de ordenamento magnético em função da concentração de Au na série $UCu_{(1-x)}Au_{(x)}Sn$	67
Figura 5.15: Curva c vs T para os compostos UCuSn. (•) corresponde aos dados experimentais obtidos com o PPMS, (—) corresponde à simulação levando-se em consideração todas as contribuições possíveis para o calor específico. (•) corresponde às contribuições eletrônicas e de fônons, e (—) corresponde às contribuições de campo cristalino e de Kondo.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Operadores de Stevens para $l=2,4,6$ e m positivo.....	27
Tabela 3.2: Autofunções dos íons U^{3+} ($5f^3$) e U^{4+} ($5f^2$) em simetria hexagonal com $B_2=0$	30
Tabela 3.3: Autofunções dos íons U^{3+} ($5f^3$) e U^{4+} ($5f^2$) em simetria cúbica.....	32
Tabela 3.4: Temperatura (T_{max}) no pico de Schottky (c_{sch}) e entropia em função da razão entre as degenerescências (g_2/g_1) e “splitting” (Δ) para as três possíveis excitações de campo cristalino do U.....	36
Tabela 5.1: Grupos espaciais, parâmetros de rede e volumes das células unitárias, obtidos a partir do refinamento Rietveld, para UPtSn hexagonal e cúbico.....	48
Tabela 5.2: Estruturas cristalinas e características magnéticas do composto UPtSn.....	54
Tabela 5.3: Estruturas cristalinas e características eletrônicas e magnéticas dos compostos UPtSn.....	57
Tabela 5.4: Parâmetros de rede e volume das células unitárias das amostras da série $UCu_{(1-x)}Au_{(x)}Sn$	62
Tabela 5.5: Características magnéticas dos compostos da série $U(Cu,Au)Sn$	65
Tabela 5.6: Temperatura de ordenamento magnético e características eletrônicas e magnéticas dos compostos $UCu_{(1-x)}Au_{(x)}Sn$	69

INTRODUÇÃO

Compostos ternários de urânio e estanho, UTSn, têm atraído muita atenção por causa de sua vasta riqueza de propriedades magnéticas e de transporte, que compreendem momentos magnéticos localizados, momentos itinerantes, flutuações de spin, supercondutividade e comportamento tipo Kondo. Essas propriedades variam enormemente em função da estrutura formada pelo composto, distância U-U, densidade eletrônica de estados próximo ao nível de Fermi, etc. Um bom exemplo é o composto UPtSn que, sem tratamento térmico, cristaliza-se na estrutura hexagonal tipo Fe₂P e apresenta transição magnética, com característica ferromagnética em torno de 27K. Já a fase cúbica, obtida após tratamento térmico em 850°C por uma semana, cristaliza-se na estrutura tipo MgAgAs e apresenta transição antiferromagnética com temperatura de ordenamento em torno de 35K. Além disso, os compostos do tipo UTSn que apresentam estrutura cúbica do tipo MgAgAs são os que possuem a maior distância U-U, dentre as ligas 1:1:1 desse grupo. Assim, a hibridização 5f-d leva-nos a esperar um comportamento mais localizado dos elétrons 5f desses compostos. Veremos que esse caráter de momento localizado dos elétrons 5f reflete-se no valor do momento magnético efetivo da amostra, $\mu_{ef} = 3.24\mu_B$. Em trabalho recente, Lin et. al.ⁱ mostraram que no caso da fase cúbica, há uma dependência entre as características magnéticas e a preparação da amostra.

ⁱ C.L. Lin, J.A. Zan, Tan Yuen, and G.H. Myer, J. Appl. Phys. **93**, 7831 (2003).

Já os compostos com T=Cu ou Au cristalizam-se na estrutura hexagonal tipo CaIn_2 (grupo espacial $P6_3/mc$) e não apresentam mudança estrutural com o tratamento térmico, como no caso do composto UPtSn . Verifica-se ainda que apesar de apresentarem forma estrutural similar, os compostos UCuSn e UAuSn possuem propriedades físicas bastante distintas, conforme veremos ao longo desse trabalho. Nessa distinção entre as propriedades dos dois compostos é que reside o interesse no estudo da série $\text{U}(\text{Cu,Au})\text{Sn}$. À medida que se promove alteração (Cu por Au) de forma controlada, verifica-se um aumento considerável no parâmetro de rede a da célula unitária, enquanto que o parâmetro c mantém-se praticamente constante. Observa-se também que há uma redução no momento efetivo do urânio e da temperatura de ordenamento magnético à medida que a concentração de Au é aumentada, enquanto que o calor específico eletrônico aumenta. Tal fato indica uma hibridização crescente dos elétrons 5f do urânio, com elétrons d ao longo da série. Essa hibridização propicia diversas alterações nas propriedades físicas dos materiais.

Para o estudo dos compostos mencionados, realizamos medidas de magnetização, calorimetria, resistividade elétrica, além de medidas de difração de raios-X. Das medidas de magnetização foi possível obter informações acerca do tipo e temperatura de ordenamento magnético; momento de saturação (para o caso de compostos ferromagnéticos); momento efetivo e temperatura paramagnética de Curie. Com as medidas de calorimetria foi possível estimar o coeficiente eletrônico (γ) e a temperatura de Debye (θ_D), o comportamento da resistividade elétrica pode nos fornecer informações sobre a interação Kondo, enquanto que as medidas de raios-X nos possibilitam ratificar, ou não, a formação da fase estrutural pretendida.

Nos capítulos 1 e 2 abordamos alguns aspectos teóricos necessários para a interpretação física dos resultados, como as principais contribuições para o calor

específico e Lei de Curie da magnetização. No capítulo 3 descrevemos o efeito do campo elétrico gerado por íons vizinhos de um cristal, ou campo cristalino (CC). No capítulo 4 descrevemos brevemente as técnicas experimentais e equipamentos utilizados na realização das medidas. Já no capítulo 5, detalhamos a forma de preparação das amostras e apresentamos e discutimos os resultados experimentais obtidos. No capítulo 6 apresentamos as conclusões do trabalho e perspectivas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1**1 – Calor Específico.****1.1 – Definição.**

Consideremos um sistema cujo estado possa ser determinado por sua temperatura T e um ou mais parâmetros externos (pressão, volume, campo magnético, etc), representado pelo índice y . Ao adicionarmos uma certa quantidade de calor dQ (lentamente, para que o processo seja quase-estático) a esse sistema, mantendo y constante, observamos uma variação dT na temperatura. Assim, a capacidade térmica do sistema, a y constante, será dada por

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

É conveniente definirmos uma grandeza que dependa somente da *natureza do material*, e não da quantidade de material. Podemos escrever, portanto, o calor específico por unidade de massa, J/g.K, ou por mol, J/mol.K, dividindo a capacidade térmica pela massa (em gramas), ou por mol, da substância, respectivamente.

$$c_y = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y. \quad (1.2)$$

Experimentalmente, os parâmetros externos que podem ser controlados mais convenientemente são temperatura (T) e pressão (P). De acordo com a primeira lei da termodinâmica, na ausência de campos externos, temos:

$$dQ = dE + p dV . \quad (1.3)$$

A volume constante, a capacidade calorífica será dada por:

$$c_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_v . \quad (1.4)$$

A pressão constante, parte do calor fornecido ao sistema será transformado em trabalho, de forma que o aumento de temperatura será menor, se comparado ao processo a volume constante. Conseqüentemente, teremos sempre:

$$c_p > c_v \quad (1.5)$$

e essa é uma diferença a ser considerada principalmente em temperaturas altas. Porém, em temperaturas mais baixas, a diferença entre c_p e c_v é muito pequena, e podemos considerar $c_p \cong c_v$, ou seja, medimos c_p e o interpretamos como se fosse c_v .

1.2 – Contribuição da rede – Fônons.

Os átomos em um sólido estão presos nos sítios de suas redes, pelas forças interatômicas que agem sobre eles, e podem vibrar em torno de suas posições de equilíbrio. Como a amplitude de oscilação desses átomos é pequena, eles podem ser tratados como osciladores harmônicos. Os modos de vibração da rede são chamados de “fônons” e também contribuem para a capacidade térmica do material. A energia média associada à vibração dos N osciladores em equilíbrio térmico é dada por

$$\langle E \rangle = -N\eta + \int_0^{\infty} \sigma(\omega) n(\omega, T) \hbar \omega d\omega, \quad (1.6)$$

com

$$n(\omega, T) = \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1}, \quad (1.7)$$

onde $N\eta$ é uma constante relacionada com a energia a que o sólido está sujeito. No zero absoluto, $n(\omega, T)$ é o número de ocupação do modo de um fônon a uma determinada temperatura T , e $\sigma(\omega)$ é o número de modos normais por intervalo unitário de frequência. Assim, a capacidade térmica, a volume constante, associada à vibração dos átomos da rede, pode ser expressa na forma

$$C_V^R = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = k \int_0^{\infty} \frac{\exp(\beta \hbar \omega)}{(\exp(\beta \hbar \omega) - 1)^2} (\beta \hbar \omega)^2 \sigma(\omega) d\omega. \quad (1.8)$$

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

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

$$\sigma_D = \begin{cases} \sigma_c(\omega) & \text{para } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{para } \omega > \omega_D \end{cases}, \quad (1.9)$$

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

$$\int_0^{\infty} \sigma_D(w) dw = \int_0^{w_D} \sigma_c(w) dw = 3N. \quad (1.10)$$

Considerando que o numero possível de modos de vibração por unidade de freqüência de uma onda sonora, com vetor de onda k e velocidade c_s , atravessando um meio contínuo, é dada por:

$$\sigma_c(w) = \frac{3Vw^2}{2\pi^2 c_s^3}, \quad (1.11)$$

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

$$w_D = c_s \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (1.12)$$

Assim obtemos a capacidade térmica dada pela equação (1.8) na aproximação de Debye:

$$C_V^R = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1.13)$$

onde $x = \frac{\hbar w}{k_B T}$ e θ_D é a temperatura de Debye, $\theta_D = \frac{\hbar w_D}{k_B}$. Em baixas temperaturas, no

limite $T \ll \theta_D$, podemos integrar facilmente a equação (1.13) obtendo:

$$C_{fon} = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3. \quad (1.14)$$

A contribuição da rede na aproximação de Debye é boa porque neste intervalo de temperaturas, só modos de comprimento de onda muito longos são

excitados. A energia dos modos com comprimento de onda mais curtos é muito alta para ser populada a baixas temperaturas.

1.3 – Contribuição eletrônica.

Segundo a mecânica estatística clássica, a capacidade térmica de um elétron livre deve ser igual a $(3/2)k_B$, de forma que em um metal contendo N elétrons livres, a capacidade térmica total deveria ser $(3/2)Nk_B$. No entanto, resultados experimentais à temperatura ambiente, mostraram que a capacidade térmica era da ordem de 1% desse valor. Tal discrepância intrigou vários pesquisadores, tais como Lorentz, Einstein, etc. Somente em 1928, após Sommerfeld aplicar a estatística quântica aos elétrons livres num metal, a razão para o pequeno valor do calor específico eletrônico tornou-se evidente.

De acordo com a estatística de Fermi-Dirac, o número provável N_k de partículas num estado de energia ϵ_k é

$$N_k = \frac{g_k}{\exp[\beta(\epsilon_k - \epsilon_F)] + 1}, \quad (1.15)$$

onde g_k é o número de níveis com energia ϵ_k .

A diferença entre a descrição quântica (Fermi-Dirac) e a clássica (Maxwell-Boltzmann), ocorre quando as temperaturas são mais baixas que a temperatura de Fermi, $T_F = \epsilon_F/k$, que em metais é da ordem de 10^5 K. A função Fermi-Dirac, escrita como

$$F(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\epsilon - \epsilon_F)]} \quad (1.16)$$

é mostrada para diferentes temperaturas, na figura 1.1, a seguir.

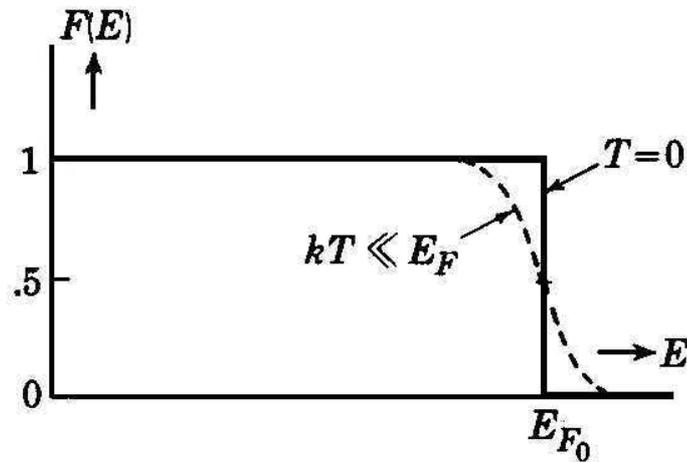


Figura 1.1: Função distribuição de Fermi-Dirac no zero absoluto e em uma temperatura $T \ll \epsilon_F/k$.

Quando $T \rightarrow 0$, todos os estados com energia menores que ϵ_F estão preenchidos, enquanto que estados com energias maiores que ϵ_F estão vazios. Numa temperatura finita T , somente uma pequena fração dos elétrons, os que se encontram em um intervalo de energia da ordem de $k_B T$ do nível de Fermi, têm energia térmica suficiente para serem excitados para estados de energia mais altos. Apenas esses elétrons contribuem para o calor específico, o que explica a discrepância entre o valor experimental e o valor esperado pela estatística clássica.

Os elétrons de condução num metal podem ser tratados como um gás ideal de Fermi ocupando todo o volume do metal. A energia média de um “gás de elétrons” é dada por:

$$\langle E \rangle = \sum_r \frac{\epsilon_r}{\exp \beta(\epsilon_r - \epsilon_F) + 1}, \quad (1.17)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ e ϵ_F é a “energia de Fermi” do sistema, também conhecida como potencial químico, μ .

Como os níveis de energia das partículas num sólido encontram-se muito próximos, a somatória na equação (1.17) pode ser aproximada por uma integral. Assim, a energia média será dada por

$$\langle E \rangle = 2 \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{\exp \beta(\varepsilon - \varepsilon_F) + 1} n(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1.18)$$

onde $n(\varepsilon)d\varepsilon$ é o número de estados *translacionais* no intervalo de energia entre ε e $\varepsilon+d\varepsilon$. O fator multiplicativo 2 é decorrente dos dois estados de spin possíveis para cada estado translacional.

A integral da equação (1.18) é da forma

$$\int_0^{\infty} F(\varepsilon)\varphi(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (1.19)$$

onde $F(\varepsilon)$ é a função distribuição de Fermi-Dirac e $\varphi(\varepsilon)$ é uma função bem comportada de ε . Integrando por partes a equação (1.19) e expandindo em séries de potência, chegamos a

$$\int_0^{\infty} F(\varepsilon)\varphi(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} \varphi(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} + \dots \quad (1.20)$$

Na equação acima, o primeiro termo da direita é o resultado obtido quando $T \rightarrow 0$, enquanto que o segundo representa uma correção devido à largura finita ($\approx k_B T$) da região onde F decresce de 1 para 0. Usando esse resultado para avaliar a energia média do gás de elétrons, considerando apenas termos até a ordem $(k_B T)^2$, encontramos:

$$\langle E \rangle = 2 \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \left(\frac{d}{d\varepsilon} [\varepsilon n(\varepsilon)] \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F}. \quad (1.21)$$

Para o caso em que a energia térmica é muito pequena quando comparada à energia de Fermi, ou seja, $k_B T/\epsilon_F \ll 1$, ϵ_F é apenas ligeiramente menor que ϵ_{0F} (seu valor em $T=0$). A derivada no termo de correção pode ser avaliada em $\epsilon_F = \epsilon_{0F}$, com erro resultante desprezível. Assim, podemos separar a integral da equação anterior em dois intervalos, 0 até ϵ_{0F} , e ϵ_{0F} até ϵ_F , ou seja,

$$2 \int_0^{\epsilon_F} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^{\epsilon_{0F}} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon + 2 \int_{\epsilon_{0F}}^{\epsilon_F} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon, \quad (1.22)$$

onde a primeira integral da direita é justamente a energia média, $\langle E_0 \rangle$, em $T=0$. Integrando o segundo termo e substituindo na equação (1.20), obtemos

$$\langle E \rangle = \langle E_0 \rangle + 2\epsilon_{0F} n(\epsilon_{0F})(\epsilon_F - \epsilon_{0F}) + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 [n(\epsilon_{0F}) + \epsilon_{0F} n'(\epsilon_{0F})], \quad (1.23)$$

onde $n' \equiv dn/d\epsilon$.

A energia de Fermi, ϵ_F , pode ser avaliada usando-se a condição

$$2 \int_0^{\epsilon_F} n(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 n'(\epsilon_F) = N \quad (1.24)$$

e, conseqüentemente, a condição acima resulta em

$$(\epsilon_F - \epsilon_{0F}) = -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{n'(\epsilon_{0F})}{n(\epsilon_{0F})}. \quad (1.25)$$

Substituindo a equação (1.25) na equação (1.23), a energia média dos elétrons será dada por

$$\langle E \rangle = \langle E_0 \rangle + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 n(\epsilon_{0F}). \quad (1.26)$$

Vimos na equação (1.4) que a capacidade calorífica é dada pela derivada da energia média em relação à temperatura. Usando, portanto a energia média dada na equação (1.26), encontramos

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 n(\epsilon_{0F}) T, \quad (1.27)$$

sendo

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 n(\epsilon_{0F}) \quad (1.28)$$

o coeficiente eletrônico, ou coeficiente de Sommerfeld. Assim, a contribuição para a capacidade calorífica devido aos elétrons de condução é dada por

$$C_{el} = \gamma T \quad (1.29)$$

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

$$C_{el+fon} = \gamma T + \beta T^3. \quad (1.30)$$

1.4 – Contribuição de ordenamento magnético.

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

$$E_{fm} = 4\pi V (2\alpha_f Jsa^2) \left(\frac{k_B T}{2\alpha_f Jsa^2} \right)^{5/2} \int_0^x \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1}, \quad (1.31)$$

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

$$C_v^{fm} = \frac{\partial E_{fm}}{\partial T} = C_f N_A k_B \left(\frac{k_B T}{2J_s} \right)^{3/2}, \quad (1.32)$$

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

Quando a amostra é antiferromagnética a energia interna E_{afm} é dada por:

$$E_{afm} = 4\pi V (2\alpha_a J' s a^2) \left(\frac{k_B T}{2\alpha_a J' s a^2} \right)^4 \int_0^x \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (1.33)$$

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

$$C_v^{afm} = \frac{\partial E_{afm}}{\partial T} = D_a N_A k_B \left(\frac{k_B T}{2J' s} \right)^3, \quad (1.34)$$

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

Portanto, a contribuição para o calor específico de materiais antiferromagnéticos é proporcional a T^3 em baixas temperaturas, e possui o mesmo tipo de dependência da contribuição de fônons. Isto torna a separação entre as duas contribuições bastante difícil experimentalmente. Ainda assim, nem

sempre as transições magnéticas seguem exatamente as dependências obtidas e sempre é uma tarefa difícil separar as diferentes contribuições.

Outras contribuições magnéticas para o calor específico são devido ao efeito Kondo e à ação do campo cristalino, **efeito Schottky**. Essa última será tratada apenas no capítulo 3 desse trabalho.

1.5 – Contribuição Kondo.

Além da contribuição para a resistividade elétrica, existem alguns modelos teóricos que estimam a contribuição Kondo para o calor específico. V. T. Rajan^[1], utilizando a hamiltoniana de Coqblin-Schrieffer^[2], mostrou que a contribuição do efeito Kondo para o calor específico pode ser expressa por:

$$C_K(T) = (v-1)k_B \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\varepsilon)(\varepsilon/kT)^2 d\varepsilon}{\cosh^2(\varepsilon/kT)} \quad (1.35)$$

onde $v=2J+1$ é a degenerescência do estado fundamental e $g(\varepsilon)$ usualmente é dado por uma lorentziana, para $J=1/2$. A contribuição Kondo para o calor específico é predominante em baixas temperaturas.

CAPÍTULO 2**2 – Magnetização.**

O momento magnético de um átomo livre pode ser devido ao spin com o qual o elétron é dotado, o momento angular orbital em torno do núcleo e à variação no momento orbital induzida pela aplicação de um campo magnético.

Esse momento é dado por:

$$\mu = -g\mu_B J, \quad (2.1)$$

onde g é denominado “fator g ” ou fator de desdobramento espectroscópico, μ_B é o magnéton de Bohr, que é aproximadamente igual ao momento magnético de spin de um elétron, e J é o momento angular total.

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

$$\chi = \frac{M}{B}. \quad (2.2)$$

Materiais que apresentam uma susceptibilidade positiva denominam-se paramagnéticos. Esse tipo de material quando em campo magnético nulo, possui momentos de spin S orientados aleatoriamente. Quando um campo B é aplicado, uma magnetização resultante M aparece, mas a susceptibilidade χ é muito pequena. Os materiais que apresentam uma interação interna com tendência de alinhamento dos momentos magnéticos são ditos ferromagnéticos. O efeito

orientador desses momentos magnéticos é denominado “campo de troca”, que compete com a agitação térmica de tal forma que, em temperaturas relativamente altas, a ordem dos spins é totalmente destruída e, a partir daí, o sistema apresenta comportamento paramagnético.

Na ausência de interações entre os íons, os níveis de energia do sistema num campo magnético são:

$$U = -\mu \cdot B = m_J g \mu_B B, \quad (2.3)$$

onde m_J é o número quântico azimutal e possui os valores $J, J-1, \dots, -J$. Tomando como exemplo o sistema com $S=1/2$ e $L=0$, temos $m_J = \pm 1/2$ e $g=2$. Portanto, $U = \pm \mu_B B$. Ou seja, a ação do campo magnético B resulta no desdobramento do nível de energia em consequência do efeito Zeeman.

Considerando-se um sistema de N partículas, possuindo apenas dois níveis de energia, as populações no equilíbrio, para $\beta = k_B T$, são:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(\mu B / \beta)}{\exp(\mu B / \beta) + \exp(-\mu B / \beta)} \quad (2.4)$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\exp(-\mu B / \beta)}{\exp(\mu B / \beta) + \exp(-\mu B / \beta)}, \quad (2.5)$$

onde N_1 é a população do nível inferior e N_2 é a população do nível superior.

A magnetização resultante para N átomos, com $J=1/2$, por unidade de volume é:

$$M = (N_1 - N_2)\mu = N \mu \operatorname{tgh}(\beta \mu B). \quad (2.6)$$

No limite em que $\beta \mu B \ll 1$, $\operatorname{tgh}(\beta \mu B) \cong \beta \mu B$, e podemos escrever:

$$M \cong N\mu \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right). \quad (2.7)$$

Num campo magnético, um átomo com número quântico de momento angular J possui $2J+1$ níveis de energia igualmente espaçados. A magnetização pode ser escrita como:

$$M = N g J \mu_B B_J(x), \quad (2.8)$$

onde $x \equiv g J \mu_B B / k_B T$ e B_J é a função de Brillouin, definida como^[3]:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \cot gh \left(\frac{(2J+1)x}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \cot gh \left(\frac{x}{2J} \right). \quad (2.9)$$

Para $x \ll 1$, podemos expandir B_J em série de Taylor (desprezando termos maiores, ou da ordem de x^3), obtendo a susceptibilidade paramagnética como é mostrada na equação abaixo:

$$\chi_p = \frac{M}{B} = \frac{N J (J+1) g^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{N p^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (2.10)$$

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

Considere um campo de troca (criado pelas interações de troca entre spins de átomos vizinhos) de um material ferromagnético correspondendo a um campo magnético equivalente B_E e suponha que B_E seja proporcional à magnetização M . Se domínios (regiões magnetizadas em diferentes direções) estiverem presentes, então a magnetização se refere ao valor no interior do domínio. Nesta aproximação, chamada “**Aproximação do campo médio**”, supomos que o átomo magnético sofra a ação de um campo proporcional à magnetização

$$B_E = \lambda M, \quad (2.11)$$

onde λ é uma constante independente da temperatura. De acordo com a equação (2.11) acima, cada spin sofre a ação da magnetização média de todos os outros spins. Na verdade, consideraremos apenas a ação dos vizinhos mais próximos, porém esta simplificação é aceitável para o problema em questão.

Considerando que na fase paramagnética um campo aplicado B_a produzirá uma magnetização finita e isto, por sua vez, produzirá um campo de troca B_E , podemos escrever a expressão para o magnetismo como:

$$M = \chi_p (B_a + B_E), \quad (2.12)$$

onde χ_p é a susceptibilidade magnética. Substituindo a equação (2.11) em (2.12), encontramos:

$$\chi_f = \frac{M}{B_a} = \frac{C}{T - C\lambda}. \quad (2.13)$$

Observamos que a expressão para a susceptibilidade ferromagnética possui uma singularidade em $T=C\lambda$. Nessa temperatura, conhecida como “temperatura de Curie-Weiss” (θ_p), e abaixo dela, existe uma magnetização espontânea do material, visto que M pode possuir um valor finito quando B_a for nulo. Acima dessa temperatura o ordenamento desaparece e o material passa a ter um comportamento paramagnético. Podemos ainda escrever a **Lei de Curie-Weiss** da seguinte forma:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} ; \quad T_C = C\lambda., \quad (2.14)$$

ou

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (2.15)$$

A partir da equação (2.14) acima e usando-se a definição (2.10) da constante de Curie C , pode-se determinar o valor da constante de campo médio λ por:

$$\lambda = \frac{3k_B T_C}{Ng^2 S(S+1)\mu_B^2} \quad (2.16)$$

Em um material antiferromagnético, os momentos dos átomos vizinhos se alinham antiparalelamente, resultando em valores relativamente pequenos de M . A transição de fase para o estado antiferromagnético é conhecida como uma transição de Néel e ocorre em uma temperatura usualmente chamada “temperatura de Néel” (T_N). Acima dessa temperatura, a susceptibilidade magnética é descrita pela equação (2.15), com $\theta_p < 0$.

Nos gráficos de χ vs T , em temperaturas maiores que a da transição, os pontos experimentais são descritos pela lei de Curie-Weiss. A partir do ajuste dessa lei com os pontos observados, obtemos parâmetros que irão especificar a natureza dos materiais, tais como: constante de Curie (proporcional ao momento efetivo), temperatura de Curie, etc. Em alguns casos, a lei de Curie-Weiss não se ajusta bem aos pontos experimentais, de forma que se faz necessária a utilização de uma outra expressão, conhecida como “Lei de Curie-Weiss modificada”, usualmente expressa por:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} + \chi_0, \quad (2.17)$$

onde o termo χ_0 é associado a outras contribuições para a susceptibilidade, tais como: impurezas na amostra, ou paramagnetismo de Pauli.

A figura 2.1 a seguir mostra a dependência da susceptibilidade magnética em função da temperatura para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

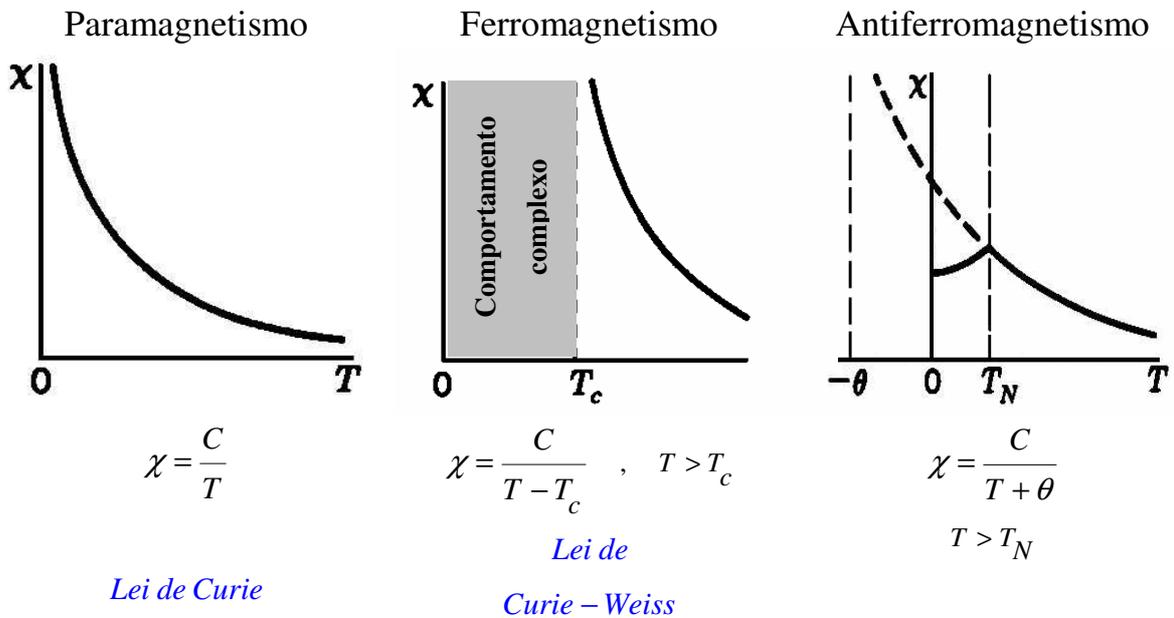


Figura 2.1: Dependência entre a susceptibilidade magnética e a temperatura para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

CAPÍTULO 3

3 – Campo Cristalino.

Para o estudo dos fenômenos magnéticos é de fundamental importância um detalhado conhecimento da estrutura eletrônica dos átomos e do comportamento de um átomo em um cristal. Os sistemas atômicos que apresentam um momento magnético intrínseco contém, em geral, os elementos de transição com camadas d ou terras-raras com camadas f incompletas.

Vamos considerar um íon livre. O movimento dos elétrons em torno do núcleo desse íon pode ser caracterizado a partir dos números quânticos principal (n), orbital (l), magnético (m), e de spin (s). Se todos os estados, para um dado n e l, estiverem ocupados, o momento angular orbital e o momento de spin serão nulos. Tal representação forma uma camada cheia que, em geral, não apresenta efeitos físicos interessantes. Portanto, estaremos quase sempre interessados no estudo de elétrons em camadas d ou f incompletas.

Inserindo-se esse íon em uma rede cristalina, os elétrons desemparelhados sofrerão o efeito de um campo elétrico gerado pelos íons que estão em sua vizinhança. Esse campo elétrico é denominado **campo cristalino** (CC).

A teoria do campo cristalino se baseia em duas hipóteses fundamentais: i) considera-se que os elétrons do íon magnético estão bem localizados na banda de valência, o que permite tratar o potencial de campo cristalino como uma perturbação na configuração eletrônica do íon livre; ii) o efeito é puramente eletrostático de forma que a ação do campo cristalino pode ser obtida calculando-se apenas o potencial eletrostático gerado pelos íons vizinhos.

Para tratarmos o campo cristalino usamos o modelo de carga puntual que considera o íon magnético cercado por cargas puntuais localizadas na posição dos primeiros vizinhos. Sua Hamiltoniana pode ser expressa em termos do potencial eletrostático, $V(\mathbf{r}_i, \theta_i, \varphi_i)$, devido às cargas nas posições \mathbf{r}_i como:

$$H_{CC} = -e \sum_{i=1}^n V(r_i, \theta_i, \varphi_i), \quad (3.1)$$

A posição do íon em sua vizinhança possui um papel importante na determinação das propriedades do campo cristalino. O uso de simetrias resulta em considerável simplificação no tratamento matemático e no cálculo numérico de um problema específico. Além disso, as propriedades de simetria do sistema nos permitem ampliar a validade da teoria de campo cristalino além do simples “modelo de carga puntual”, que constitui a estrutura básica para estabelecer o formalismo dessa teoria.

3.1 – Campo cristalino fraco, médio ou forte.

Ao compararmos o CC com a interação Spin-Órbita (S-O), podemos encontrar três situações descritas como CC fraco, médio ou forte. Quando a energia de campo cristalino é menor que a separação entre dois multipletos spin-órbita (J, L, S) e (J', L, S') , dizemos que o CC é fraco. Nesse caso, J é tido como um bom número quântico. A aproximação de campo fraco descreve bem o grupo das terras-raras em que o acoplamento spin-órbita é predominante e o campo cristalino é menor que para o grupo do ferro. A explicação para esse fato é atribuída à blindagem dos elétrons 4f, das terras-raras, pelos elétrons 5s e 5p das camadas mais externas.

No caso dos íons 3d, os elétrons desemparelhados estão na camada mais externa e o CC, em geral, predomina. A Hamiltoniana H de CC atua sobre funções

de onda do tipo $|L, S, m_l, m_s\rangle$ e somente depois se avalia como o acoplamento spin-órbita afeta a função de onda e os níveis de energia modificados pelo potencial cristalino. Essa é a situação que se observa para muitos sais do grupo do ferro.

Por fim, quando a energia de campo cristalino é muito mais forte que a energia de repulsão eletrônica responsável pelo acoplamento L-S, L deixa de ser um bom número quântico. O correto é então voltar à configuração para ver como cada uma das órbitas dos elétrons é modificada pelo potencial cristalino e como a degenerescência dos níveis de cada um desses elétrons é levantada. Essa situação é encontrada, principalmente, nos grupos 4d e 5d.

Como estamos interessados em sistemas 4f e 5f, vamos nos restringir somente à situação de campo fraco.

3.2 – Teoria de Campo Cristalino.

Vimos anteriormente que o modelo de carga puntual é usualmente tido como uma boa aproximação para descrever o formalismo da teoria de campo cristalino. Isto é, assumimos que o potencial para um íon magnético em um cristal com n elétrons em uma camada incompleta é dado por:

$$V(r_i) = - \sum_{k=1}^N \frac{z_k e}{|R_k - r_i|}, \quad (3.2)$$

sendo N o número total de íons que contribui para o potencial cristalino, z_k a carga efetiva do k -ésimo ligante, r_i o raio-vetor do i -ésimo elétron, e R_k o raio-vetor do k -ésimo ligante. Uma forma de resolver esta Hamiltoniana é escrevendo o potencial em termos dos harmônicos tesserais, $Z(\theta, \varphi)^{[4]}$ e usando o teorema de Wigner-Eckart podemos reescrevê-la de forma mais compacta, em função dos operadores de Stevens^[5]:

$$H_{CC} = \sum_{l=2}^{2l'} \sum_{m=-l}^l B_l^m O_l^m, \quad (3.3)$$

onde B_l^m são chamados parâmetros de campo cristalino e são descritos por:

$$B_l^m = A_l^m \langle r^l \rangle \theta_l. \quad (3.4)$$

Aqui, A_l^m são coeficientes que dependem dos parâmetros l e m , θ_l é uma notação reduzida dos fatores de Stevens, e $\langle r^l \rangle$ é dado por:

$$\langle r^l \rangle = \int |R_{n,l}(r)|^2 r^l dr. \quad (3.5)$$

O_l^m são os operadores de Stevens^[4,5], que são expressos através dos operadores de momento angular J do íon magnético. Os operadores equivalentes de Stevens para $l=2,4,6$ e valores positivos de m são mostrados na tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1^[4]: Operadores de Stevens para $l=2,4,6$ e m positivo.

$$\hat{O}_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$$

$$\hat{O}_2^1 = \frac{1}{4} [J_z(J_+ + J_-) + (J_+ + J_-)J_z]$$

$$\hat{O}_2^2 = \frac{1}{2} [(J_+^2 + J_-^2)]$$

$$\hat{O}_4^0 = 35J_z^2 - [30J(J+1) - 25]J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$$

$$\hat{O}_4^1 = \frac{1}{4} \{ [7J_z^3 - 3J(J+1)J_z] (J_+ + J_-) + (J_+ + J_-) [7J_z^3 - 3J(J+1)J_z - J_z] \}$$

$$\hat{O}_4^2 = \frac{1}{4} \{ [7J_z^2 - J(J+1) - 5] (J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2) [7J_z^2 - J(J+1) - 5] \}$$

$$\hat{O}_4^3 = \frac{1}{4} [J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^2 + J_-^2)J_z]$$

$$\hat{O}_4^4 = \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4]$$

$$\hat{O}_6^0 = 231J_z^6 - 105[3J(J+1) - 7]J_z^4 + [105J^2 + (J+1)^2 - 525J(J+1) + 294]J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$$

$$\hat{O}_6^1 = \frac{1}{4} [33J_z^5 - \{30J(J+1) - 15\}J_z^3 + \{5J^2(J+1)^2 - 10J(J+1) + 12\}]J_z(J_+ + J_-) + \frac{1}{4}(J_+ + J_-)[33J_z^5 - \{30J(J+1) - etc.\}]$$

$$\hat{O}_6^2 = \frac{1}{4} [33J_z^4 - \{18J(J+1) + 123\}J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102](J_+^2 + J_-^2) + \frac{1}{4}(J_+^2 + J_-^2)[33J_z^4 - \{18J(J+1) + etc.\}]$$

$$\hat{O}_6^3 = \frac{1}{4} \{ [11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z] (J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3) [11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z] \}$$

$$\hat{O}_6^4 = \frac{1}{4} [[11J_z^2 - J(J+1) - 38] (J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4) [11J_z^2 - J(J+1) - 38]]$$

$$\hat{O}_6^5 = \frac{1}{4} [J_z(J_+^5 + J_-^5) + (J_+^4 + J_-^4)J_z]$$

$$\hat{O}_6^6 = \frac{1}{2} [J_+^6 + J_-^6]$$

Para se resolver o campo cristalino, é necessário conhecer a simetria da rede. Para os íons de Terras-Raras, o caso mais simples corresponde aos sistemas

cúbicos, cujos cálculos foram realizados por K. R. Lea, et. al.^[6], e possuem a seguinte Hamiltoniana:

$$H_{CC}^{cub} = B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4. \quad (3.6)$$

Em sistemas com geometria hexagonal, E. Segal e E. Wallace^[7] resolveram a Hamiltoniana na forma:

$$H_{CC}^{hex} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6. \quad (3.7)$$

A solução dessas Hamiltonianas para as terras-raras apresenta resultados que dependem fortemente dos parâmetros de campo cristalino e, por isso, é necessário resolver cada caso individualmente. De qualquer forma, a abertura dos níveis de energia decorrente do efeito do campo cristalino pode causar modificações nas propriedades térmicas, de transporte e magnéticas de um material, que procuramos determinar.

Para se obter uma estimativa da contribuição de CC nas propriedades físicas do sistema, é necessário conhecer os níveis de energia desse campo cristalino. No caso do U, os níveis de energia podem não estar bem definidos (a valência do urânio em compostos intermetálicos pode, em princípio, assumir as configurações: tetravalente $5f^2$ (U^{4+})^[8] e trivalente $5f^3$ (U^{3+})^[9]), o que dificulta a estimativa da contribuição de Campo Cristalino em compostos de U. Por isto, faremos uma breve descrição das duas possibilidades.

3.3 – Níveis de energia do Campo Cristalino hexagonal para U^{3+} e U^{4+} .

As distribuições eletrônicas desses íons são:

$$U^{3+} : [Rn] 5f^3 \quad U^{4+} : [Rn] 5f^2. \quad (3.8)$$

Para um sistema hexagonal, a Hamiltoniana de campo cristalino é dada pela equação (3.7). Para cristais ideais, $c/a \cong 1.63$, fazendo com que $B_2^0 = 0$, e a Hamiltoniana é dada por:

$$H_{CC}^{hex} = B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6. \quad (3.9)$$

Esta pode ser reescrita na forma:

$$H_{CC}^{hex} = W \left[x \frac{O_4}{F_4} + (1-x) \frac{O_6}{F_6} \right]. \quad (3.10)$$

Com $O_4 = O_4^0$, $O_6 = O_6^0 + \frac{77}{8} O_6^6$. Os operadores O_4^0 , O_6^0 e O_6^6 são expressos em função dos operadores de momento angular J do íon magnético e são mostrados na tabela 3.1. W é um fator de escala na energia, que não afeta os auto-estados de campo cristalino e x determina o peso relativo entre os fatores de quarta e sexta ordem.

Diagonalizando numericamente o Hamiltoniano acima, encontramos as autofunções de energia, que podem ser escritas como:

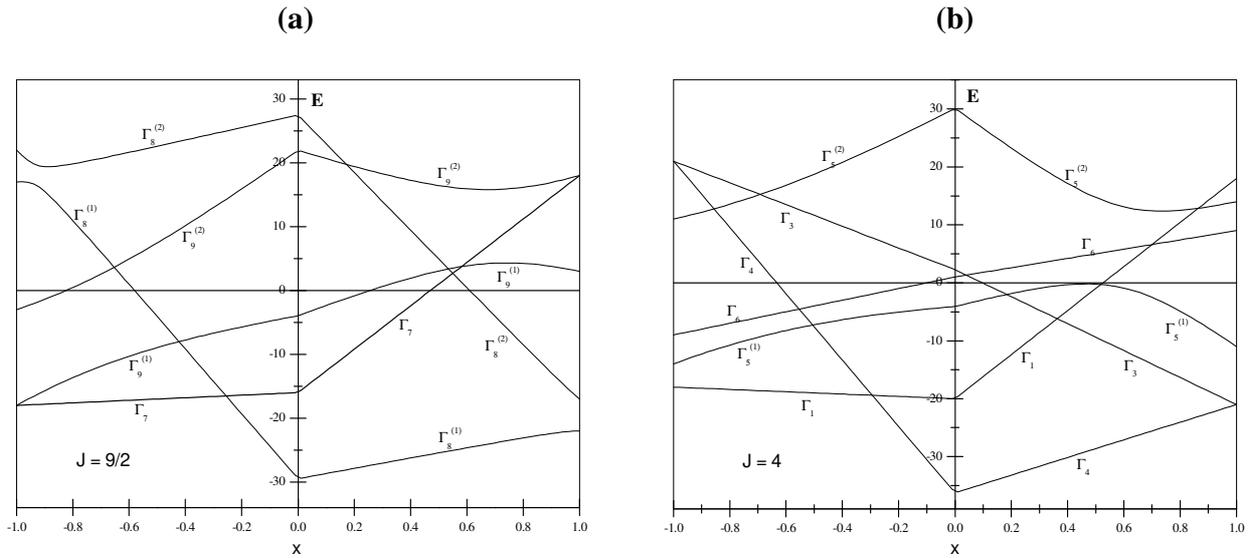
$$|\phi_n\rangle = \sum_{M=-J}^J C_M^n |JM\rangle. \quad (3.11)$$

Conforme vimos ao longo do capítulo, nos íons tipo f, devemos avaliar inicialmente o efeito do acoplamento spin-órbita sobre as funções de onda e, posteriormente, considerar o efeito do campo cristalino sobre essas funções. De acordo com o acoplamento Russel Saunders e a regras de Hund, encontramos que os estados fundamentais para U^{3+} e U^{4+} são $J=9/2$ e $J=4$, respectivamente.

As autofunções correspondentes aos momentos angulares do U^{3+} e U^{4+} , para um sistema com simetria hexagonal, são mostradas na tabela 3.2 a seguir. As curvas de energia (para $W=1$) em função de x dessas autofunções são mostradas na figura 3.1.

Tabela 3.2: Autofunções dos íons U^{3+} ($5f^3$) e U^{4+} ($5f^2$) em simetria hexagonal com $B_2=0$.

$5f^3$ (U^{3+})		$5f^2$ (U^{4+})	
		Γ_4 (singlete)	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-3\rangle - +3\rangle)$
$\Gamma_9^{(1)}$ (dubleto)	$a_9 \pm 9/2\rangle - a_3 \mp 3/2\rangle$	$\Gamma_5^{(1)}$ (dubleto)	$a_4 \mp 4\rangle - a_2 \pm 2\rangle$
$\Gamma_8^{(1)}$ (dubleto)	$a_7 \pm 7/2\rangle - a_5 \mp 5/2\rangle$	Γ_3 (singlete)	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-3\rangle + +3\rangle)$
Γ_7 (dubleto)	$ \pm 1/2\rangle$	$\Gamma_5^{(2)}$ (dubleto)	$a_4 \pm 4\rangle + a_2 \mp 2\rangle$
$\Gamma_9^{(2)}$ (dubleto)	$a_3 \pm 3/2\rangle + a_9 \mp 9/2\rangle$	Γ_6 (dubleto)	$ \pm 1\rangle$
$\Gamma_8^{(2)}$ (dubleto)	$a_5 \pm 5/2\rangle + a_7 \mp 7/2\rangle$	Γ_1 (singlete)	$ 0\rangle$


Figura 3.1: Diagramas de energia versus x (razão entre os parâmetros de campo cristalino de quarta e sexta ordem) para (a) $J=9/2$ e (b) $J=4$, em simetria hexagonal^[7] com $B_2=0$.

A título de exemplo, podemos imaginar uma situação hipotética para mostrar as diferenças entre as configurações do Urânio tetravalente $5f^2$ (U^{4+}) e trivalente $5f^3$ (U^{3+}) numa rede hexagonal. Considerando-se, por exemplo, $W=5$ e $x=0$ na equação (3.10), para ambas as situações, encontramos os seguintes esquemas de níveis:

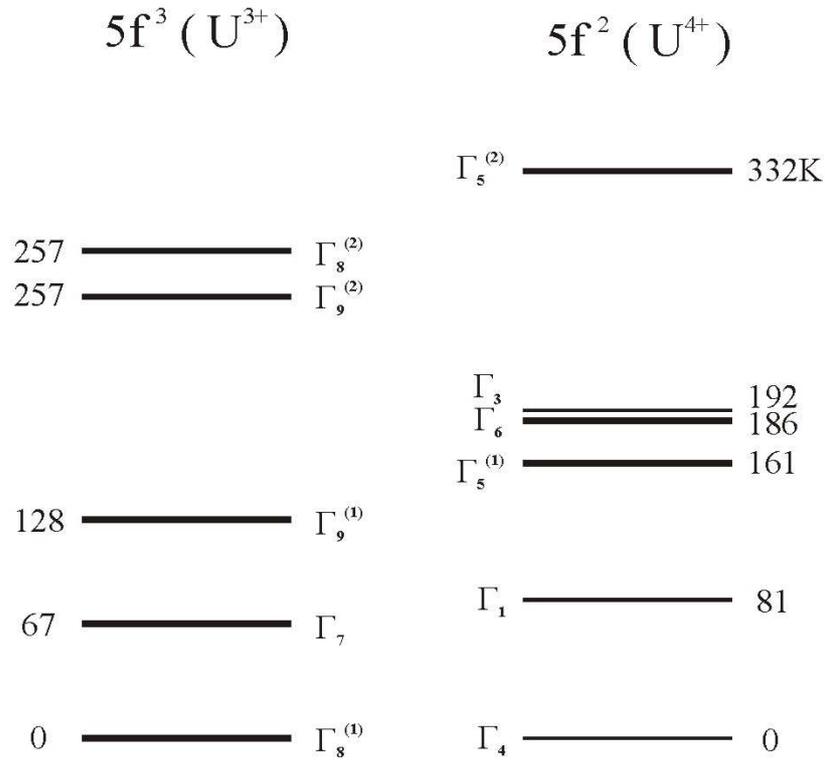


Figura 3.2: Esquema de níveis de energia do U^{3+} e U^{4+} em simetria hexagonal, tomando $x=0$ e $W=5$.

3.4 – Níveis de energia do Campo Cristalino cúbico para U^{3+} e U^{4+} .

O efeito do campo cristalino num sistema cúbico é similar ao que foi apresentado para o sistema hexagonal. No entanto, para o primeiro a Hamiltoniana de campo cristalino é dada pela equação (3.6), que pode ser reescrita na forma (a exemplo do que foi feito para a simetria hexagonal):

$$H_{CC}^{cub} = W \left[x \frac{O_4}{F_4} + (1-|x|) \frac{O_6}{F_6} \right]. \quad (3.12)$$

Com $O_4 = O_4^0 + 5.O_4^4$ e $O_6 = O_6^0 - 21.O_6^4$. Os operadores O_4^0, O_4^4, O_6^0 e O_6^4 são expressos em função dos operadores de momento angular J do íon magnético, e são mostrados na tabela 3.1. W é um fator de escala na energia, que não afeta os auto-

estados de campo cristalino e x determina o peso relativo entre os fatores de quarta e sexta ordem.

As autofunções correspondentes aos momentos angulares do U^{3+} e U^{4+} , quando inseridos num cristal com simetria cúbica, são mostradas na tabela 3.3. As curvas de energia (para $W=1$) em função de x dessas autofunções são mostradas na figura 3.2.

Tabela 3.3: Autofunções dos íons U^{3+} ($5f^3$) e U^{4+} ($5f^2$) em simetria cúbica.

$5f^3 (U^{3+})$		$5f^2 (U^{4+})$	
Γ_6 (dubleto)	$a_9 \pm 9/2\rangle + a_1 \pm 1/2\rangle + a_7 \mp 7/2\rangle$	Γ_1 (singleto)	$0.4564 4\rangle + 0.7638 0\rangle + 0.4564 -4\rangle$
$\Gamma_8^{(1)}$ (quarteto)	$a_1 \pm 9/2\rangle + a_2 \pm 1/2\rangle + a_3 \mp 7/2\rangle$	Γ_3 (dubleto)	$0.5401 4\rangle - 0.6455 0\rangle + 0.5401 -4\rangle$
	$b_1 \pm 5/2\rangle + b_2 \mp 3/2\rangle$		$0.7071 2\rangle + 0.7071 -2\rangle$
$\Gamma_8^{(2)}$ (quarteto)	$c_1 \pm 9/2\rangle + c_2 \pm 1/2\rangle + c_3 \mp 7/2\rangle$	Γ_4 (tripleto)	$0.3536 \pm 3\rangle + 0.9354 \mp 1\rangle$
	$d_1 \pm 5/2\rangle + d_2 \mp 3/2\rangle$		$0.7071 4\rangle - 0.7071 -4\rangle$
		Γ_5 (tripleto)	$0.9354 \pm 3\rangle - 0.3536 \mp 1\rangle$
			$0.7071 2\rangle - 0.7071 -2\rangle$

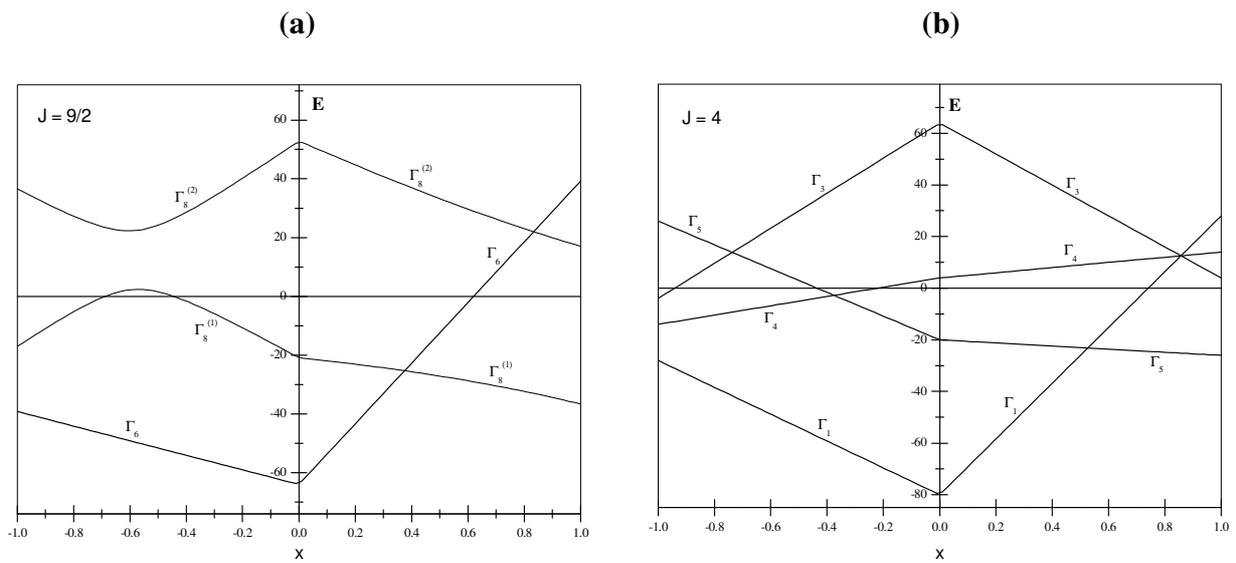


Figura 3.3: Diagramas de energia versus x (razão entre os parâmetros de campo cristalino de quarta e sexta ordem) para (a) $J=9/2$ e (b) $J=4$, em simetria cúbica^[6].

De maneira análoga à que foi feita para a estrutura hexagonal, podemos imaginar uma situação hipotética para mostrar as diferenças entre as configurações do Urânio tetravalente $5f^2$ (U^{4+}) e trivalente $5f^3$ (U^{3+}) numa rede cúbica. Considerando-se, por exemplo, $W=5$ e $x=0$ na equação (3.12), para ambas as situações, encontramos os seguintes esquemas de níveis:

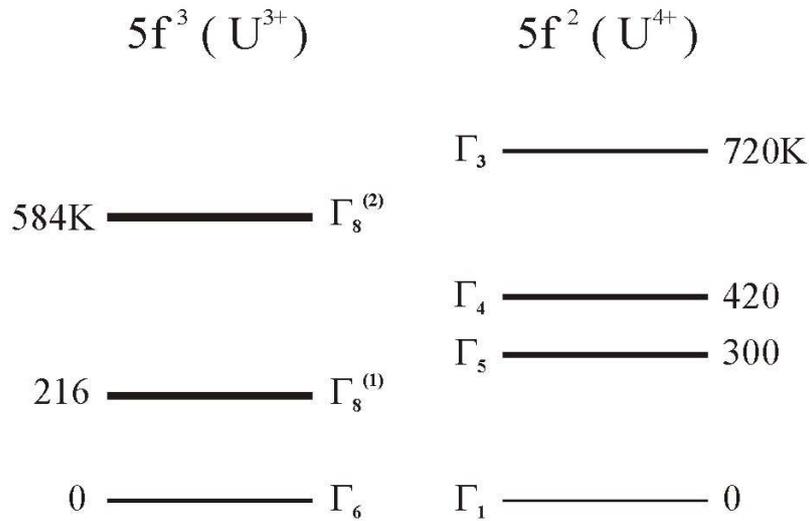


Figura 3.4: Esquema de níveis de energia do U^{3+} e U^{4+} em simetria cúbica, tomando $x=0$ e $W=5$.

3.5 – Contribuição do CC para as propriedades macroscópicas.

3.5.1 – Calor específico Schottky e entropia.

Conforme mencionado anteriormente, o campo cristalino quebra a degenerescência do estado fundamental em outros multipletos. Variando-se a temperatura do sistema, pode-se induzir mudanças da população desses níveis de acordo com o fator de Boltzmann, o que acarreta em alteração no calor específico.

Assim, a energia média associada a um sistema sujeito ao efeito do campo cristalino é dada por:

$$\bar{E}_{CC} = \frac{N_A \sum_{i=0}^m E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right)}{\sum_{i=0}^m g_i \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right)}, \quad (3.13)$$

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

O calor específico devido à ação do campo cristalino (**Schottky**) ocorre em um sistema simples de dois níveis, ou dois grupos de níveis, cuja separação em energia é da ordem de Δ . Aumentando-se a temperatura T , o sistema passa de um estado em que o nível superior encontra-se pouco populado, para um estado em que há, aproximadamente, equilíbrio de população, $T \gg \Delta$. Em temperaturas da ordem de Δ , há uma rápida mudança na energia interna, que corresponde a uma quantidade de transições apreciável entre os níveis. Essa mudança corresponde a um calor específico grande, diminuindo para zero nos limites $T \ll \Delta$ e $T \gg \Delta$, que é dado pela derivada da energia com relação à temperatura ($c_{cc} = d\bar{E}_{cc}/dT$). Para o caso simples de um sistema de dois níveis de energia, observa-se um pico tipo Schottky dado por:

$$c_{sch} = R \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{g_1 \exp\left(\frac{\Delta}{T}\right)}{g_2 \left(1 + \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{\Delta}{T}\right) \right)^2}, \quad (3.14)$$

onde $\Delta = (E_1 - E_2)/K_B$ e $R = N_A K_B = 8,3144 \text{ J/mol.K}$. A figura 3.4 mostra o comportamento típico do calor específico de campo cristalino (Schottky) em função da razão T/Δ para diferentes valores de g_2/g_1 . Os máximos das curvas ocorrem em temperatura intermediária entre os dois níveis. Na tabela 3.4 encontram-se algumas informações relevantes da contribuição Schottky.

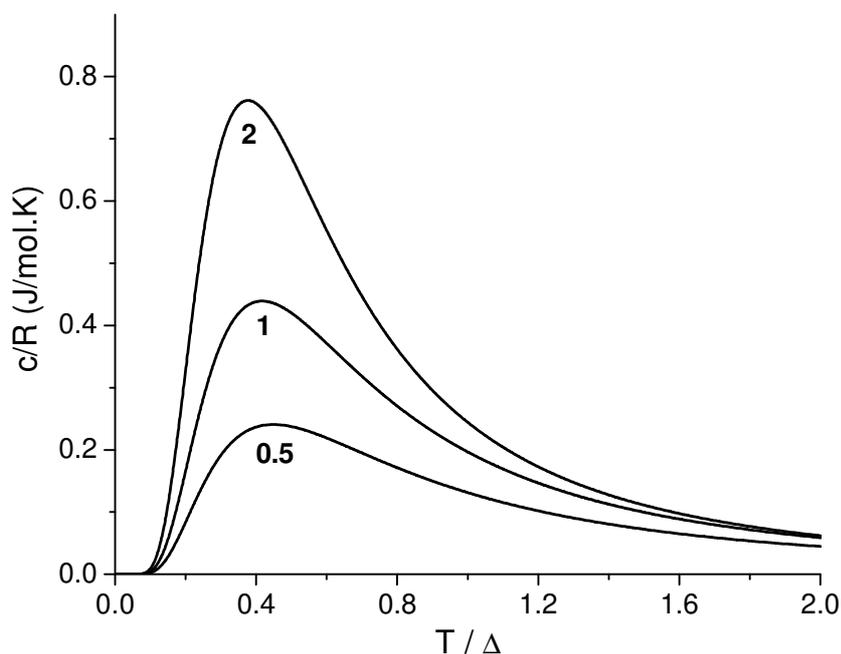


Figura 3.5: Calor específico Schottky para um sistema de dois níveis em função de T/Δ , para diferentes valores de g_2/g_1 .

Tabela 3.4: Temperatura (T_{\max}) no pico de Schottky (c_{sch}) e entropia em função da razão entre as degenerescências (g_2/g_1) e “splitting” (Δ) para as três possíveis excitações de campo cristalino do U.

Excitação	g_2/g_1	$c_{\text{sch}}(\text{max})^{(\dagger)}$	T_{\max} / Δ	Entropia
quarteto \rightarrow dubleto	0.5	2.00	0.448	$R \ln(3/2)$
dubleto \rightarrow dubleto	1	3.64	0.417	$R \ln 2$
dubleto \rightarrow quarteto	2	6.31	0.377	$R \ln 3$

^(†) Em J/mol.K

Deve-se lembrar que usualmente não é fácil separar, nas medidas experimentais, as várias contribuições (fônons, eletrônica e magnética) para o calor específico. Em compostos que apresentam ordenamento magnético, o pico de

Schottky pode não ser notado devido à grande mudança no comportamento da curva de calor específico, decorrente da transição de fase.

Uma informação útil a respeito do número de níveis de energia populados em uma dada temperatura pode ser fornecida pela entropia, cujo valor experimental é obtido por meio da integral

$$S(\bar{T}) = \int_0^{\bar{T}} \frac{c_v(T)}{T} dT \quad (3.15)$$

e depende somente do estado atual do sistema na temperatura \bar{T} . Portanto, em um sistema magnético, medindo-se S acima da temperatura de ordenamento, podemos comparar os resultados obtidos com o resultado de um modelo teórico que descreva os níveis de energia do íon magnético. De fato, se N' níveis estão populados em $T = \bar{T}$, enquanto os $(N - N')$ estados subseqüentes estão energeticamente distantes, S é aproximadamente dado por:

$$S(\bar{T}) = n_a R \ln \sum_{n=1}^{N'} g_n. \quad (3.16)$$

Para um sistema de dois níveis^[4]:

$$S(\bar{T}) = n_a R \left[\ln \left(g_1 + g_2 e^{-\Delta/\bar{T}} \right) + \frac{g_2 (\Delta/\bar{T}) e^{-\Delta/\bar{T}}}{g_1 + g_2 e^{-\Delta/\bar{T}}} \right]. \quad (3.17)$$

O limite dessa expressão para altas temperaturas é dado por:

$$S = n_a R \ln (g_1 + g_2). \quad (3.17)$$

Conforme mencionado anteriormente, há uma dificuldade intrínseca de se separar as várias contribuições do calor específico. Deve-se, portanto checar os modelos teóricos comparando-se os valores calculados e experimentais para outros

observáveis físicos, tais como momento de ordenamento, e resultados de susceptibilidade magnética.

3.5.2 – Contribuição para a Magnetização.

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

$$M(H, T) = \frac{\sum_n M_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}, \quad (3.18)$$

onde $M_n = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n}{\partial H}$. As energias E_n podem ser obtidas considerando-se a interação Zeeman como sendo uma perturbação nos esquemas de níveis de energia do campo cristalino. Desta forma, conhecendo-se E_n é possível estimar a contribuição de campo cristalino para a magnetização. Os termos de primeira e segunda ordem podem ser obtidos por^[10]:

$$E_n^1 = E_n^0 + \langle Jm | H_{Zeem} | Jm \rangle$$

$$E_n^2 = \sum_m \frac{|\langle Jm | H_{Zeem} | Jm \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}, \quad (3.19)$$

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

CAPÍTULO 4

4 – Equipamentos e Técnicas Experimentais.

4.1 – Calor específico.

As medidas de calorimetria foram realizadas utilizando-se o equipamento comercial PPMS (Physical Property Measurement System), que usa a técnica de relaxação térmica e permite realizar medidas em pequenas amostras (1 a 500 mg). Durante um processo de medida, uma quantidade de calor é aplicada – a uma potência constante – durante um tempo fixo, e esse período de aquecimento é seguido de um período de resfriamento de mesma duração. A figura 4.1 mostra um esquema do funcionamento de um calorímetro.

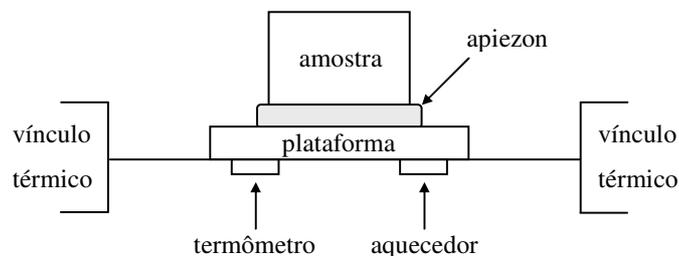


Figura 4.1: Esquema mostrando as conexões térmicas e plataforma da amostra no equipamento PPMS.

Considerando-se inicialmente que o calorímetro (reservatório térmico + substrato + amostra) esteja a uma temperatura constante e uniforme, aplica-se, através do aquecedor, uma potência P no substrato. Parte dessa potência é conduzida ao reservatório térmico (pode-se expressar esta condução térmica pela lei de resfriamento de Newton, $P=k\Delta T$), enquanto que outra parte é absorvida

pelo sistema (amostra + substrato), provocando uma variação de temperatura, de forma que $T(t) > T_0$. Dessa forma, temos que

$$P = k\Delta T + C \frac{d(\Delta T)}{dt}, \quad (4.1)$$

onde k é a condutância térmica do vínculo térmico (suporte mecânico do substrato), ΔT é a diferença de temperatura entre o sistema e o reservatório térmico, e C é a capacidade térmica do sistema. Após um tempo suficientemente longo, a diferença de temperatura entre o sistema e o reservatório térmico atinge um valor máximo ($P=k\Delta T_{\max}$). Nesse instante, desligamos o aquecedor ($P=0$), de forma que a temperatura diminuirá gradativamente até atingir o valor T_0 . Usando a condição inicial de que $\Delta T(0) = \Delta T_{\max}$, encontramos que:

$$\Delta T(t) = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau}, \quad (4.2)$$

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

A partir dos pontos experimentais da curva ΔT versus t , determinamos τ . Como a potência fornecida (P) e a variação máxima de temperatura (ΔT_{\max}) são controladas, portanto, conhecidas, podemos encontrar a capacidade térmica do sistema, que é dado por:

$$C = \frac{P \tau}{\Delta T_{\max}}. \quad (4.3)$$

O sistema de medidas de calorimetria é envolvido num cilindro externo, no interior do qual é feito vácuo ($\sim 10^{-6}$ torr), e colocado em banho de He líquido. Isso nos possibilita realizar medidas desde 1.9K até 300K, aproximadamente. Todos os equipamentos utilizados no experimento são ligados a um microcomputador, e a aquisição de dados é obtida por um “software”,

desenvolvido pelo fabricante, que faz a aquisição de dados automatizada via interface GPIB.

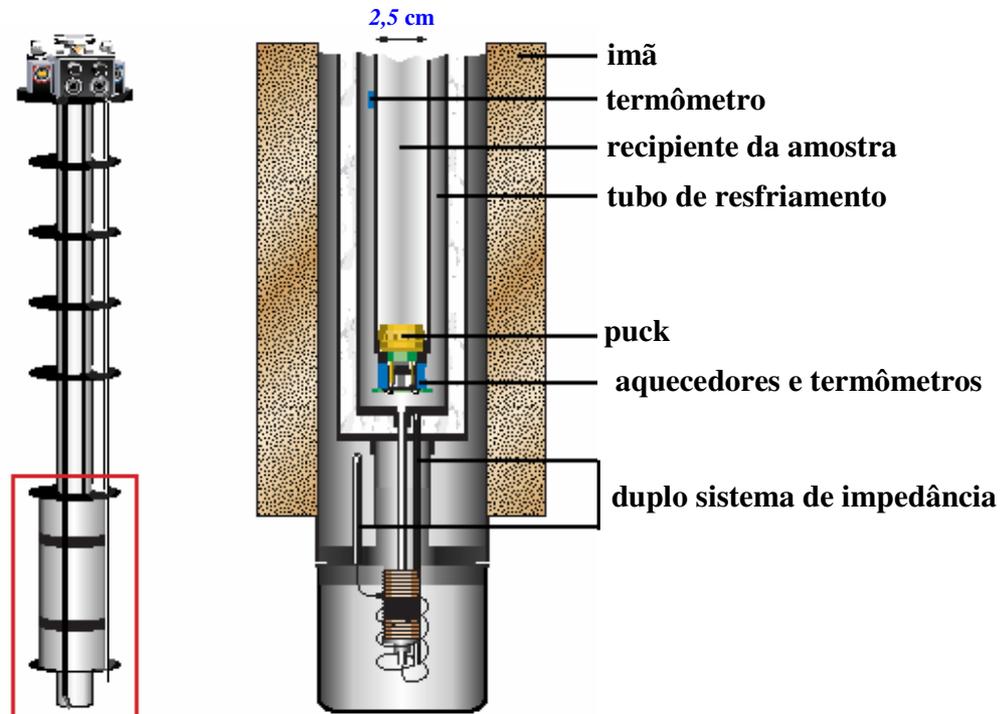


Figura 4.2: Desenho esquemático da montagem experimental utilizada nas medidas de calorimetria.

4.2 – Magnetização.

As medidas de magnetização foram realizadas em um equipamento comercial MPMS (Magnetic Property Measurement System), que nos possibilita obter uma resposta da magnetização em função da temperatura, M vs T , ou em função do campo magnético aplicado, M vs H . Esse sistema é bastante usado em laboratórios para detecção de sinal de origem magnética. Os principais componentes deste equipamento são:

Software para aquisição de dados, automatizado via interface GPIB;

Sistema de variação térmica, composto por um controlador de temperatura ligado em um sistema de sensores de temperatura e aquecedor, imersos em

criostato de fluxo de He⁴, que permite uma variação de temperaturas no intervalo de 2 a 400K;

Sistema de controle magnético, composto por uma bobina supercondutora que fornece campos magnéticos de até 7T;

Sistema “*Superconducting Quantum Interference Device*” (SQUID), utilizado para a detecção de sinal magnético.

O sinal magnético é detectado através do fenômeno de interferência quântica, baseado na teoria desenvolvida por Brian Josephson^[11,12]. Esta teoria mostra que na junção de dois supercondutores é possível ocorrer o tunelamento de pares de Cooper de um supercondutor para outro sem resistência elétrica. Esta junção é conhecida como “*junção Josephson*”. Um dos efeitos observados com as junções Josephson é que quando um campo magnético contínuo é aplicado na superfície externa de um anel supercondutor, com duas junções Josephson, observa-se uma corrente sem que haja voltagem aplicada à junção. Adicionando ainda um campo magnético no interior do anel é possível aumentar o comprimento de onda dos pares de Cooper que seguem um dado percurso em torno do anel, enquanto que o comprimento de onda dos pares de Cooper que seguem o outro percurso diminui (isto ocorre porque a presença de campo magnético, no interior de uma espira fechada, tem efeitos diferentes sobre cargas que circulam no sentido horário e cargas que circulam no sentido anti-horário). Como resultado observa-se uma diferença de fase entre as duas correntes, quando elas se juntam, levando a um efeito de interferência que pode ser construtivo ou destrutivo, quando o sinal magnético, no interior do anel, aumenta contínua e constantemente.

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

O sistema deve ser calibrado inicialmente com uma amostra padrão (utilizamos o paládio). Este equipamento permite realizar medidas de magnetização no intervalo de 10^{-5} a 2 emu, em campos magnéticos de até 7T.

CAPÍTULO 5

5 – Preparação de amostras, resultados e discussões.

5.1 – UPtSn.

5.1.1 – Preparação de amostras.

As amostras de UPtSn utilizadas ao longo do projeto são policristalinas e foram preparadas no próprio Laboratório de Metais e Ligas, através do processo de fusão em forno de arco (em atmosfera de argônio puro) dos elementos que as constituem: U (99,7% puro – Johnson), Pt (6N – Merse), Sn (4N – Alfa). Cada amostra é fundida pelo menos três vezes, para proporcionar uma maior homogeneização durante o processo de fusão. Em geral, as amostras preparadas apresentam massas em torno de 500 mg.

As amostras do composto UPtSn não apresentaram problemas de controle de estequiometria, pois as pressões de vapor dos elementos na temperatura de fusão da Platina (elemento de mais alta temperatura de fusão) são baixas. Também não tivemos problema com obtenção de fase única.

Preparamos ainda as amostras (Gd:U)PtSn com 1% e 2% de concentração de Gd, que foram estudadas por Ressonância Paramagnética Eletrônica, mas que não apresentaram a RPE do Gd^{3+} . Isto pode ter sido ocasionado por uma hibridização s-f muito forte, com conseqüente alargamento da linha de ressonância. Por este motivo, resolvemos começar este estudo pelo extremo oposto da série, isto é, $M_{1-x}(U:Gd)_xPtSn$, onde $M=La,Y,Zr$. Para tanto,

preparamos amostras com $x=0$, mas o refinamento dos espectros de Raios-X obtidos dos compostos não-magnéticos de referência, LaPtSn e YPtSn, mostraram formação das fases ortorrômbicas com parâmetros $a=7.5608\text{Å}$, $b=4.6597\text{Å}$ e $c=8.0549\text{Å}$ para o primeiro e $a=7.1433\text{Å}$, $b=4.526\text{Å}$ e $c=7.9363\text{Å}$ para o segundo. Já o composto ZrPtSnⁱⁱ mostrou-se isoestrutural com o composto de U e iniciamos a preparação das amostras com Zr, tais como Zr(TR)PtSn, com 1% de concentração (TR=Gd,Nd,Er), para serem utilizadas no estudo de RPE. No entanto, não foi possível finalizarmos esse estudo por escassez de tempo.

5.1.2 – Difração de raios-X.

A caracterização estrutural das amostras foi feita através dos espectros de difração de raios-X (amostras em pó), obtidos com um difratômetro Philips modelo PW710 (radiação Cu-K α e grafite como monocromador secundário), em colaboração com o grupo de difração de raios-X do IFGW. A partir dos espectros observados fazemos um refinamento Rietveld que nos permite obter os parâmetros de rede e o tipo de estrutura do composto.

A amostra UPtSn, sem tratamento térmico, cristalizou-se na estrutura hexagonal tipo Fe₂P (grupo espacial F-43m)^[13,14], enquanto que uma segunda amostra selada em tudo de quartzo, em atmosfera de argônio, e tratada termicamente a 850°C por sete dias, cristalizou-se na estrutura cúbica tipo MgAgAs (grupo espacial P-62m)^[13,15].

A figura 5.1 mostra os espectros de difração de raios-X observado e calculado, além da diferença entre ambos, para os compostos UPtSn hexagonal e

ⁱⁱ Após refinamento, verificamos que os compostos ZrPtSn e UPtSn, tratados a 850°C por duas semanas, mostraram-se isoestruturais. Embora ZrPtSn fosse desconhecido até então, não foi possível uma publicação desse material, pois, após minuciosa pesquisa bibliográfica, verificou-se que R. Troc et. al.^[16], paralelamente, desenvolveram trabalho similar.

cúbico. Os pontos em vermelho correspondem ao espectro experimental, a linha na cor azul corresponde ao refinamentoⁱⁱⁱ (intensidade calculada), enquanto que na cor preta temos a diferença entre a intensidade observada e a calculada. Verificamos ainda que alguns picos do espectro do composto hexagonal, não foram refinados. Isso implica a possível existência de pequena concentração de uma outra fase (não identificada). No entanto, comparando os resultados obtidos para essa amostra com os de outros autores^[15,17,18,19], concluímos que a existência dessa fase extra não afeta as propriedades físicas do composto. Já com o composto cúbico ocorre exatamente o inverso, pois, apesar de não se notar picos extras no difratograma, veremos que alguns resultados obtidos (principalmente de magnetização) sugerem a existência de pequena concentração ($\approx 0.1\%$) de uma outra fase^[13].

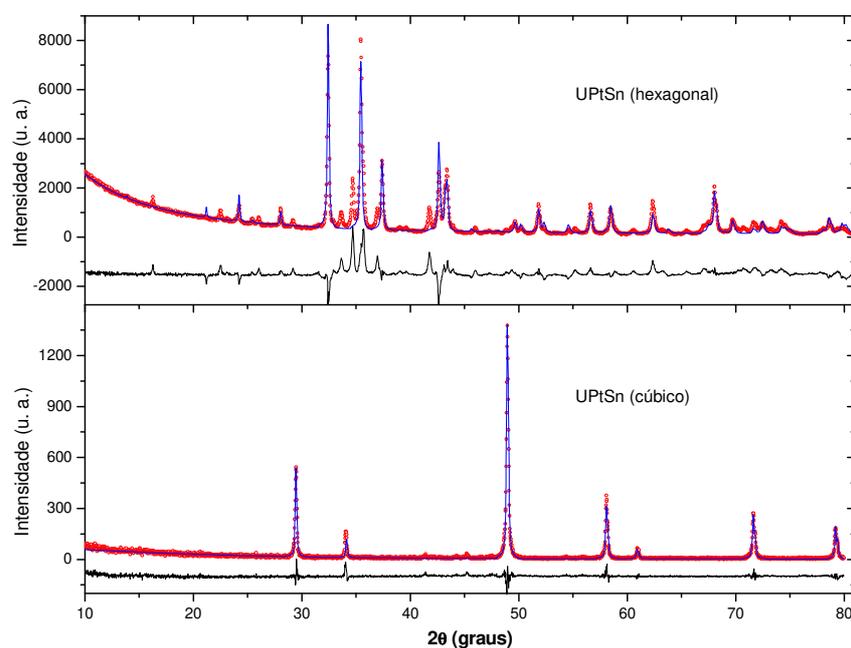


Figura 5.1: Refinamento Rietveld do espectro de raios-X em pó dos compostos UPtSn hexagonal e cúbico. Obtivemos $R_{wp} \approx 15\%$ para estrutura cúbica e $R_{wp} \approx 21\%$ para estrutura hexagonal.

ⁱⁱⁱ Para a realização do refinamento utilizamos o software Powdercell.

Na tabela 5.1 apresentamos os grupos espaciais, parâmetros de rede e volumes das células unitárias, encontrados a partir da simulação do difratograma de raios-X, dos compostos UPtSn (hexagonal e cúbico), além dos não-magnéticos LaPtSn, YPtSn e ZrPtSn.

Tabela 5.1: Grupos espaciais, parâmetros de rede e volumes das células unitárias, obtidos a partir do refinamento Rietveld, para UPtSn hexagonal e cúbico.

Composto	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
UPtSn	P-62m	7.337(3)	—	4.181(3)	194.88
UPtSn	F-43m	6.63(3)	—	—	291.49
ZrPtSn	F-43m	6.326(2)	—	—	253.16
YPtSn	P n m a	7.143(2)	4.526(1)	7.936(2)	256.58
LaPtSn	P n m a	7.561(2)	4.66(1)	8.055(2)	283.78

Conhecendo-se o grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas, podemos construir a estrutura cristalográfica dos compostos. Na figura 5.2 mostramos a estrutura cristalina do composto UPtSn cúbico^{iv}, em que os átomos de Urânio ocupam os vértices de um tetraedro regular^[18]. É interessante ressaltar que a formação estrutural cúbica ou hexagonal da rede cristalina na amostra depende exclusivamente do tipo de tratamento térmico a que o composto UPtSn é submetido. Conforme veremos a seguir nas medidas de magnetização e calor específico, amostras com diferentes estruturas apresentam características físicas bastante distintas.

^{iv} Não é mostrada a estrutura cristalina do composto UPtSn hexagonal devido à dificuldade na visualização da estrutura, e disposição dos átomos na rede.

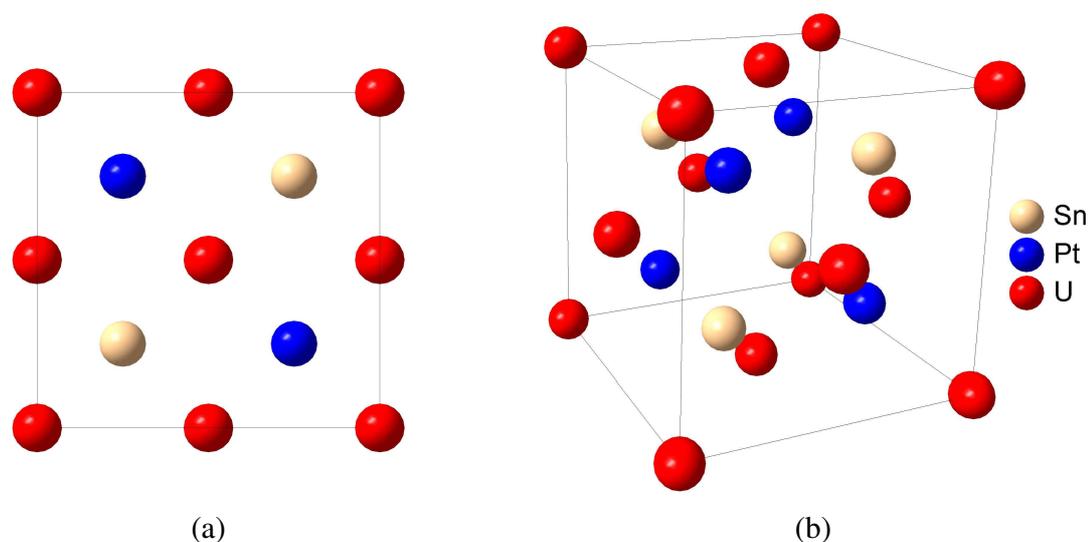


Figura 5.2: Estrutura cristalográfica do composto cúbico UPtSn. (a) visão ao longo de um dos eixos do cristal. (b) visão em perspectiva.

5.1.3 – Magnetização.

Realizamos medidas da magnetização, em função da temperatura, utilizando o equipamento comercial SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), entre 2 e 300K, com campos de 0.05T e 0.1T. A Figura 5.3 mostra os resultados de M vs T (ZFC – amostra resfriada em campo nulo, e FC – amostra resfriada com campo H) para os compostos UPtSn hexagonal e cúbico.

Na figura 5.3 (a) vê-se que à medida que a temperatura diminui, a magnetização FC da amostra aumenta significativamente até atingir um valor de saturação em baixa temperatura. Já a magnetização ZFC, inicialmente aumenta, atinge um valor máximo e depois diminui monotonicamente até atingir um pequeno valor de magnetização. Esse tipo de comportamento é típico de um material ferromagnético. A separação entre as curvas de magnetização ZFC e FC

é uma consequência de mudanças nas paredes de domínios no material, que usualmente ocorrem em sistemas com alta anisotropia^v.

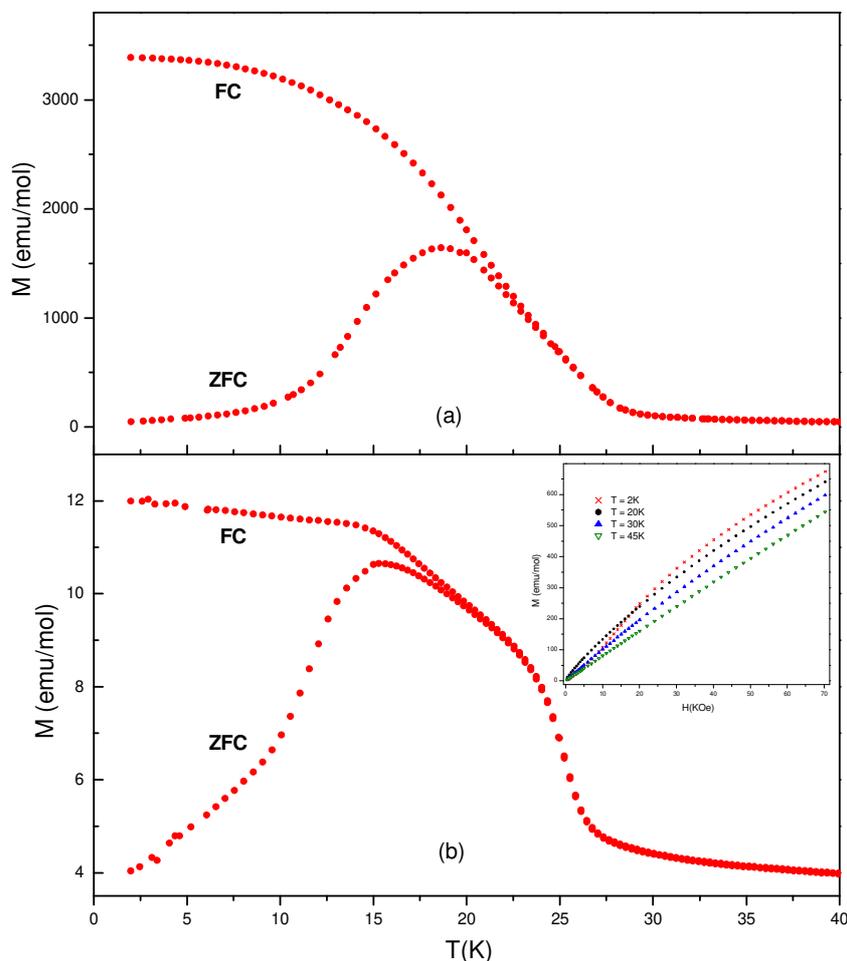


Figura 5.3: Curva M vs T (ZFC e FC) para os compostos $UPtSn$ (a) hexagonal, com $H=0.1T$ e (b) cúbico, com $H=0.05T$. Em destaque são mostradas as curvas M vs H para as temperaturas $T = 2K$, $20K$, $30K$ e $45K$.

Na figura 5.3 (b) percebe-se que a magnetização FC tem uma tendência de crescimento à medida que a temperatura diminui. Isso poderia nos fazer pensar, erradamente, que se trata de um material ferromagnético. No entanto,

^v De acordo com C.L. Lin et. al.^[13], a dependência da magnetização com o campo aplicado resulta num campo coercivo de 11kG a 2K, indicando grande anisotropia do composto.

verificamos que a magnitude da susceptibilidade ($\chi = M/H$), em baixas temperaturas é muito pequena, e isso nos faz concluir que o suposto comportamento ferromagnético, com transição em torno de 25K, seja decorrente de uma pequena concentração de uma fase espúria. As curvas M vs H , em destaque na figura acima, mostram que nas temperaturas $T=2K$ e $20K$, a amostra possui ordenamento ferromagnético, enquanto que nas temperaturas $T=30K$ e $45K$, tal comportamento não é evidenciado. Isso confirma a suspeita de existência de uma temperatura de ordenamento ferromagnético entre $20K$ e $30K$. V.H. Tran et. al.^[20] associam a contribuição ferromagnética citada à fase hexagonal $UPt_{0.9}Sn_{1.1}$, cuja transição ferromagnética ocorre em $28K$. Já J.J.M. Franse et. al.^[21], P.H. Frings et. al.^[22], e J.G. Huber et. al.^[23], associam à fase binária relativamente estável UPt , que apresenta transição ferromagnética em $27K$, frequentemente encontrada em ligas que contenham urânio e platina. De acordo com R. Troc et. al.^[16], essa fase binária tende a desaparecer à medida que a duração do tratamento térmico na amostra é aumentada.

Em princípio, a temperatura de Curie de um material ferromagnético pode ser determinada de várias formas diferentes. De acordo com a equação (2.15), a curva $\chi^{(-1)}$ vs T (para $T > T_C$) deve apresentar-se como uma reta que atinge o valor nulo em $T = \theta_p$. Na prática, próximo à temperatura θ_p não temos exatamente uma linha reta e sim uma curva. Assim, a temperatura de Curie deve ser dada pela extrapolação da linha reta encontrada, quando se leva em consideração apenas temperaturas mais altas. Podemos também determinar a temperatura de Curie a partir da curva M vs T (para $T < T_C$). Conforme vimos no capítulo 2, a aplicação de um campo magnético H na amostra gera uma magnetização espontânea M_S desse material, que se anula apenas na temperatura de Curie. Em baixas temperaturas, o aumento de M_S com H é pequeno, mas próximo à temperatura de Curie, M_S varia mais e mais fortemente com H , resultando numa magnetização

medida maior que M_S . Assim, na temperatura de Curie ($M_S=0$), a magnetização medida não será nula, mas será o mais próximo possível de M_S , quanto menor for o campo H aplicado. Nesse caso, pode-se determinar a temperatura de Curie, levando-se em consideração o fato de que próximo de T_C , M_S é proporcional a $(\theta_C - T)^{1/2}$. Dessa forma, a curva M_S vs T é parabólica quando $T \approx \theta_C$. Conseqüentemente, a curva M_S^2 vs T resultará numa linha reta, cuja extrapolação sobre o eixo da temperatura corresponderá ao valor da constante de Curie.

A discussão acima pode ser mais bem entendida a partir da figura 5.4 mostrada a seguir.

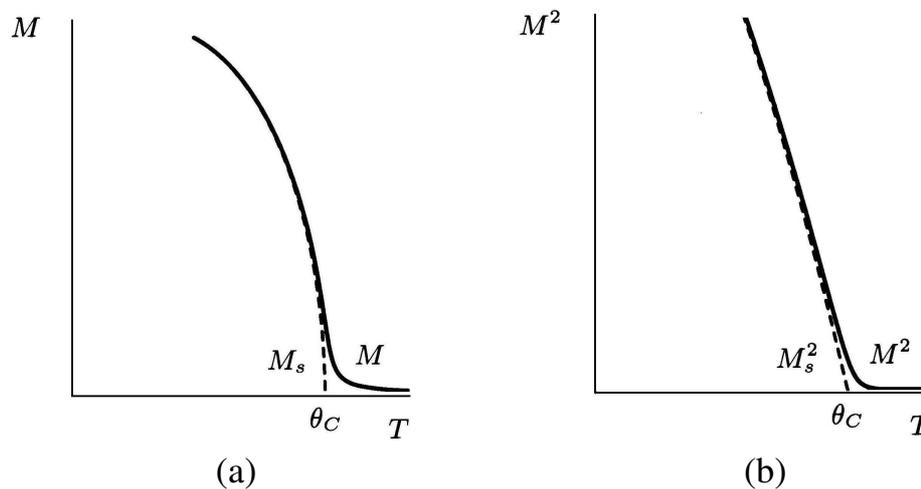


Figura 5.4: (a) Curva M vs T pode ser aproximada por uma parábola com extrapolação sobre T igual a θ_C . (b) Curva M^2 vs T resulta numa linha reta que projetada sobre T dá o valor de θ_C .

Os métodos para se determinar a temperatura de Curie descritos acima serviram apenas para confirmar o valor encontrado para θ_C , como sendo o ponto mínimo da derivada da curva de magnetização em função da temperatura. Dessa forma, encontramos $T_C=27K$. Veremos a seguir que as medidas de calor específico realizadas nessa amostra ratificam a presença desse ordenamento na temperatura mencionada.

A figura 5.5 a seguir mostra a dependência do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para as amostras hexagonal e cúbica do composto UPtSn.

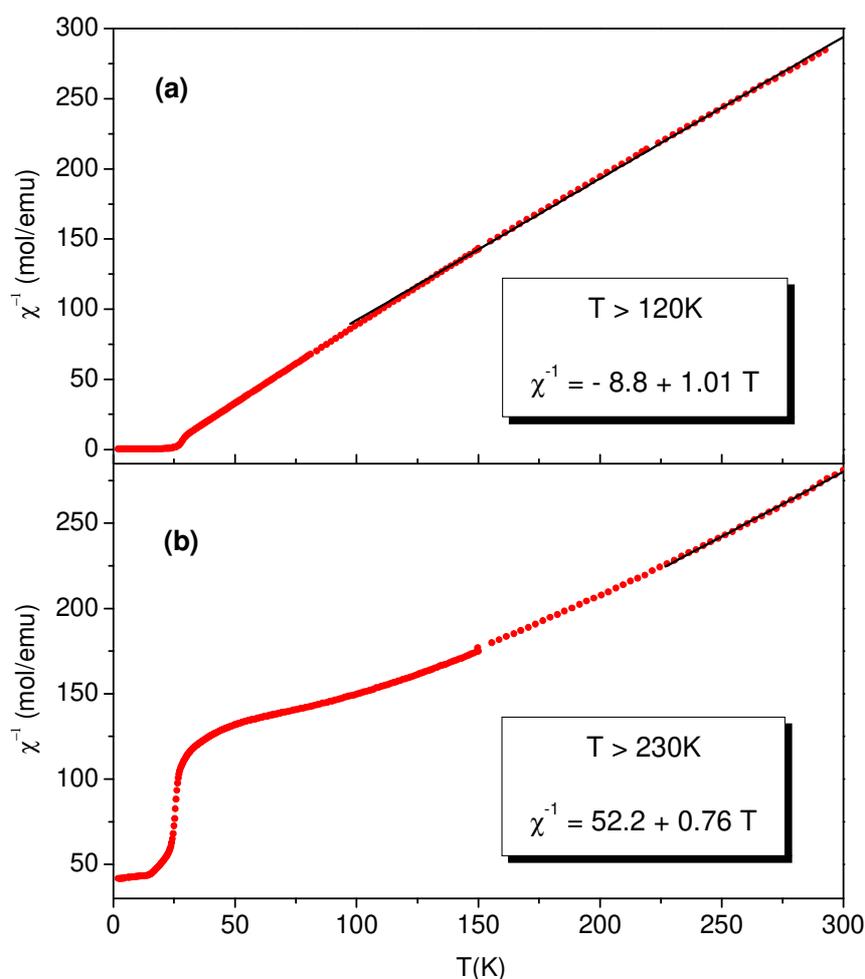


Figura 5.5: Curva $\chi^{(-1)}$ vs T para os compostos UPtSn (a) hexagonal com $H=0.1T$ e (b) cúbico, com $H=0.05T$. As funções mostradas resultam do ajuste linear das curvas, nos intervalos indicados.

Acima da temperatura de Curie, ou temperatura de Néel, o ordenamento magnético dos materiais desaparece e eles apresentam comportamento paramagnético. De acordo com a equação (2.15), acima dessas temperaturas, os valores observados para o inverso da susceptibilidade em função da temperatura, $\chi^{(-1)}$ vs T, devem resultar numa linha reta, cuja inclinação é igual à constante de

Curie, C. Substituindo o valor dessa constante na equação (2.10), encontramos o momento paramagnético efetivo associado aos íons magnéticos do material.

Os dados obtidos a partir de medidas de magnetização para o composto UPtSn são listados na tabela 5.2 a seguir.

Tabela 5.2: Estruturas cristalinas e características magnéticas do composto UPtSn.

Composto	Estrutura cristalina	Ordenamento ^(†)	T _{C/N} (K)	θ _{CW} (K)	μ _{eff} [μ _B]
UPtSn	hexagonal (Fe ₂ P)	F	27	9	2.82
UPtSn	cúbica (MgAgAs)	AF	35	-69	3.24

^(†) F e AF significam: comportamento Ferromagnético e Antiferromagnético, respectivamente.

A dúvida a respeito do ordenamento ferro ou antiferromagnético da amostra cúbica UPtSn pode ser solucionada levando-se em conta o sinal negativo da temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}). De acordo com o que vimos no capítulo 2, acima da temperatura de ordenamento magnético, a curva de susceptibilidade de um material antiferromagnético é descrita pela equação (2.15), com θ_p < 0.

O momento paramagnético efetivo de cada átomo de urânio na amostra com estrutura cristalina hexagonal, μ_{ef}=2.82μ_B, é ligeiramente menor que o valor de 3.6μ_B associado ao íon livre de U com configuração eletrônica f² ou f³. De antemão, esse valor reduzido nos faz imaginar a existência de uma interação magnética tipo Kondo nessa amostra, no entanto, análises da curva de entropia dessa amostra em função da temperatura, associadas às simulações dos pontos experimentais do calor específico, nos faz descartar esse efeito.

5.1.4 – Calor específico.

Conforme vimos no capítulo 1, as contribuições para o calor específico de um metal podem ser eletrônicas, de fônons – vibrações da rede, ou magnéticas.

As contribuições magnéticas, no entanto, podem ser decorrentes do ordenamento magnético do material, ou dos efeitos de interação entre os íons do cristal: Campo Cristalino e Efeito Kondo.

Assim, as possíveis contribuições seriam

$$c = c_{el} + c_{fon} + c_{ord} + c_k + c_{sch} \quad (5.1)$$

onde c_{sch} corresponde à contribuição devido ao efeito do campo cristalino. As curvas c vs T experimentais, obtidas com o equipamento comercial PPMS (Physical Property Measurement System), são simuladas, levando-se em consideração essas contribuições, e a partir dessa simulação, encontramos os parâmetros γ (proporcional à densidade de estados eletrônicos próximo ao nível de Fermi) e θ_D , ou temperatura de Debye.

As medidas de calor específico foram realizadas nas mesmas amostras utilizadas para se medir magnetização. As amostras utilizadas possuem massas aproximadamente entre 10 e 50 mg. Na figura 5.6 abaixo, temos os pontos experimentais das curvas c vs T para o composto UPtSn hexagonal e cúbico, além das simulações obtidas.

Em geral, os valores de γ e θ_D são obtidos das curvas c/T vs T^2 em baixas temperaturas, fazendo-se a extrapolação da curva para $T \rightarrow 0$. De acordo com a equação (1.30) essa curva tem comportamento linear com inclinação que corresponde à temperatura de Debye e coeficiente linear correspondendo ao parâmetro γ . Em nossas análises, as simulações são feitas levando-se em consideração contribuições em baixas temperaturas e também em temperaturas mais altas. Os parâmetros obtidos a partir dessas simulações são apresentados na tabela 5.6.

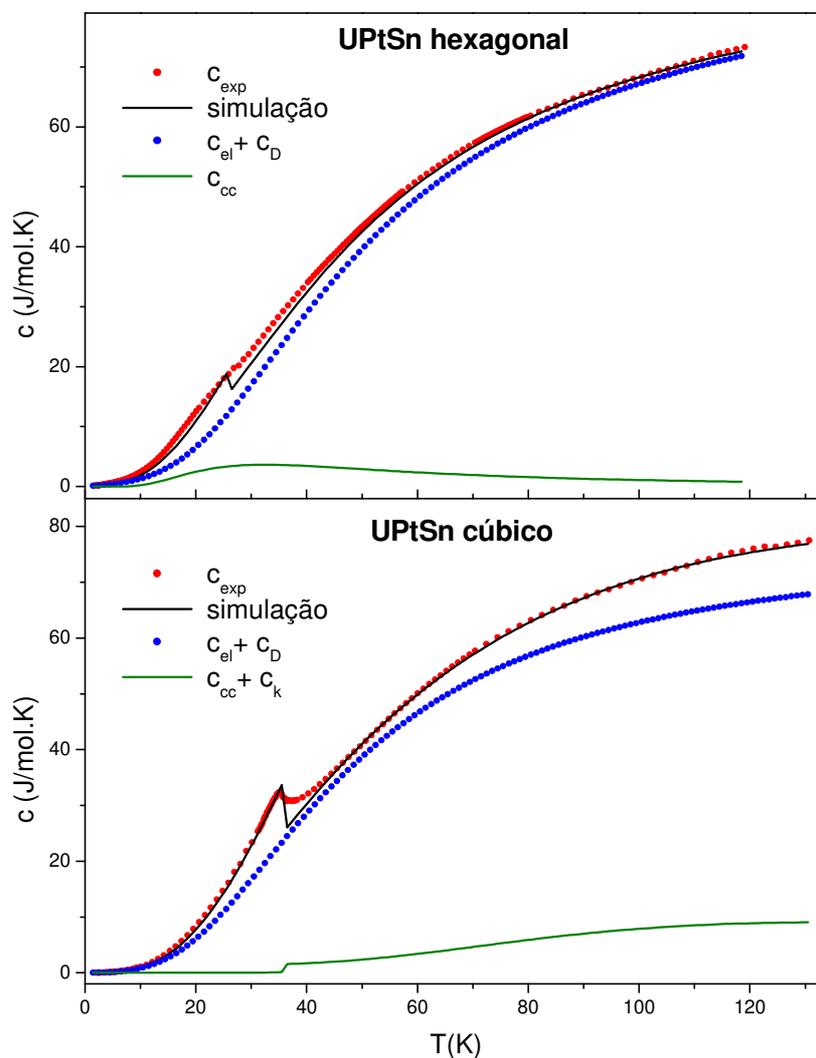


Figura 5.6: Curva c vs T para os compostos UPtSn hexagonal e cúbico. (•) corresponde aos dados experimentais obtidos com o PPMS, (—) corresponde à simulação levando-se em consideração todas as contribuições possíveis para o calor específico. (•) corresponde às contribuições eletrônicas e de fônons, e (—) corresponde às contribuições de campo cristalino e de Kondo.

A curva de calor específico da amostra cúbica exhibe claramente um pico ao redor de 35K, que certamente corresponde a um ordenamento magnético (não observável na curva de magnetização) e não pode ser atribuído a impurezas da amostra. Baseado no que foi mencionado sobre essa amostra no tópico magnetismo (baixa magnitude da susceptibilidade em baixa temperatura), concluímos que o ordenamento aqui observado só pode ser do tipo

antiferromagnético. Já na curva da amostra hexagonal não se percebe facilmente um pico na temperatura de transição de fase ferromagnética, 27K (obtida a partir da curva de magnetização), isso implica que o ordenamento magnético nesse material é de curto alcance. Os parâmetros obtidos a partir das medidas de calor específico nos compostos UPtSn são listados na tabela 5.3 a seguir.

Tabela 5.3: Estruturas cristalinas e características eletrônicas e magnéticas dos compostos UPtSn.

Composto	Estrutura cristalina	Ordenamento	$T_{C/N}$ (K)	γ (J/mol.K)	θ_D (K)	T_k (K)	Δ_1 (K)
UPtSn	hexagonal (Fe ₂ P)	F	27	59	205	—	78
UPtSn	cúbica (MgAgAs)	AF	35	6	197	65	340

Para obtermos o conjunto de parâmetros que apresentamos, levamos em consideração também os resultados obtidos a partir das medidas magnéticas das amostras, o ajuste que melhor descreve a curva experimental do calor específico, e a entropia calculada a partir das contribuições magnéticas para o calor específico.

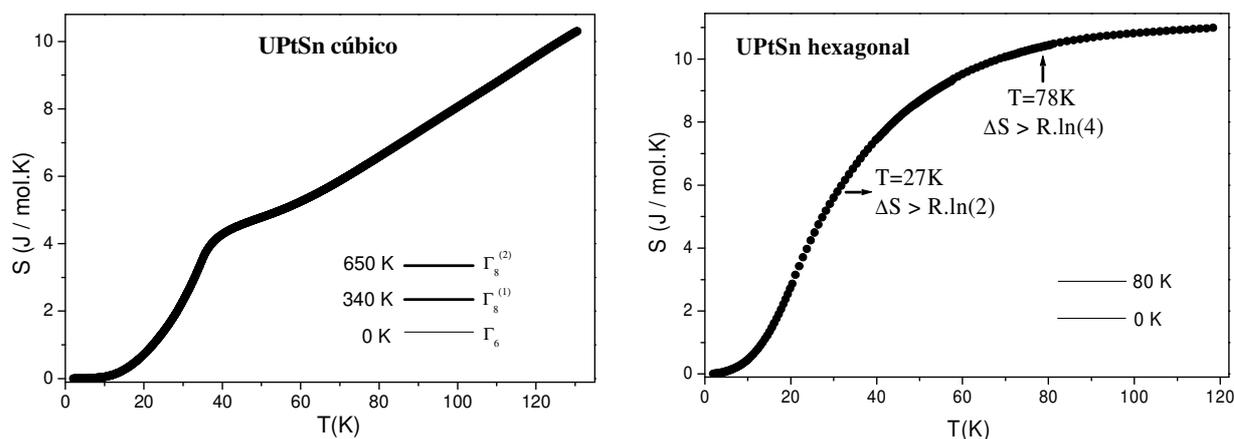


Figura 5.7: Variação da entropia magnética em função da temperatura para as amostras cúbica e hexagonal do composto UPtSn.

Conforme podemos ver na figura 5.7, para a amostra cúbica, a entropia magnética atinge um valor inferior a $R \ln(2)$ próximo à temperatura de

ordenamento antiferromagnético (35K), isso sugere a existência de algum outro efeito que apresente contribuição magnética para o calor específico. O efeito mencionado acima é o efeito Kondo. Nesse caso específico, a melhor simulação para a curva de calor específico experimental (ver figura 5.6) é conseguida quando $T_k=65K$. Além disso, próximo dessa temperatura verificamos que a entropia atinge valor próximo de $R\ln(2)$, o que confirma nossa suspeita com relação à presença do efeito Kondo nessa temperatura. Vale ressaltar ainda que o valor da entropia continua aumentando após essa temperatura devido à contribuição do campo cristalino e deve atingir um valor próximo de $R\ln(6)$ em torno de 340K (temperatura do primeiro quarteto excitado).

Já para o caso da amostra hexagonal, verificamos que a entropia magnética atinge valor próximo de $R\ln(2)$ já na temperatura de ordenamento ferromagnético (27K), o que nos faz descartar contribuições magnéticas de outra natureza, como o efeito Kondo. Assim como no caso da amostra cúbica, percebe-se que a entropia continua aumentando e atinge valor em torno de $R\ln(4)$ próximo de 80K, deixando claro que devemos considerar um dubleto excitado nessa temperatura.

Além dos argumentos citados acima, as boas simulações dos dados experimentais mostradas na figura 5.6 nos faz acreditar nos parâmetros apresentados na tabela 5.3.

5.2 – U(Cu,Au)Sn.

5.2.1 – Preparação de amostras.

As amostras da série U(Cu,Au)Sn são policristalinas e também foram preparadas no Laboratório de Metais e Ligas, seguindo os mesmos procedimentos descritos para as amostras UPtSn. Nessa série de amostras

usamos os seguintes elementos constituintes: U (99,7% puro – Johnson), Cu (5N – Johnson), Au (4N – Johnson), Sn (4N – Alfa). Nosso objetivo com essa série é o de estudar a influência da hibridização 5f-d na formação do momento magnético do urânio. Nossa série é composta pelas amostras com 0, 10, 20, 30, 50, 70, 80, 90 e 100% de concentração de Au, que possuem massa de aproximadamente 500mg. Após preparadas, as amostras foram seladas em tubo de quartzo, em atmosfera de argônio, e submetidas a um tratamento térmico de 650°C por um período de 14 dias. As amostras preparadas apresentam massas em torno de 500 mg.

5.2.2 – Difração de raios-X.

Realizamos medidas de difração de raios-X, à temperatura de 300K, em todas as amostras da série. Os difratogramas obtidos nos possibilitaram verificar que todas elas cristalizam-se na estrutura hexagonal do tipo CaIn_2 , com grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mc}$, sendo que os átomos Au e Sn ocupam os sítios do $\text{In}^{[24,25]}$. No entanto, nota-se que, à medida que aumentamos a concentração de ouro, o parâmetro de rede **a** aumenta linearmente, enquanto que o parâmetro **c** mantém-se praticamente inalterado. Isso implica num acréscimo de volume ($\Delta V/V$) de 8,4% do composto UAuSn , se comparado ao composto UCuSn , que decorre da introdução de Au, que possui maior raio atômico, $R_a = 0.45\text{Å}$, que o Cu, $R_a = 0.39\text{Å}$. Na figura 5.8 vê-se as diferenças nas posições atômicas e nos parâmetros de rede das células unitárias dos compostos extremos da série.

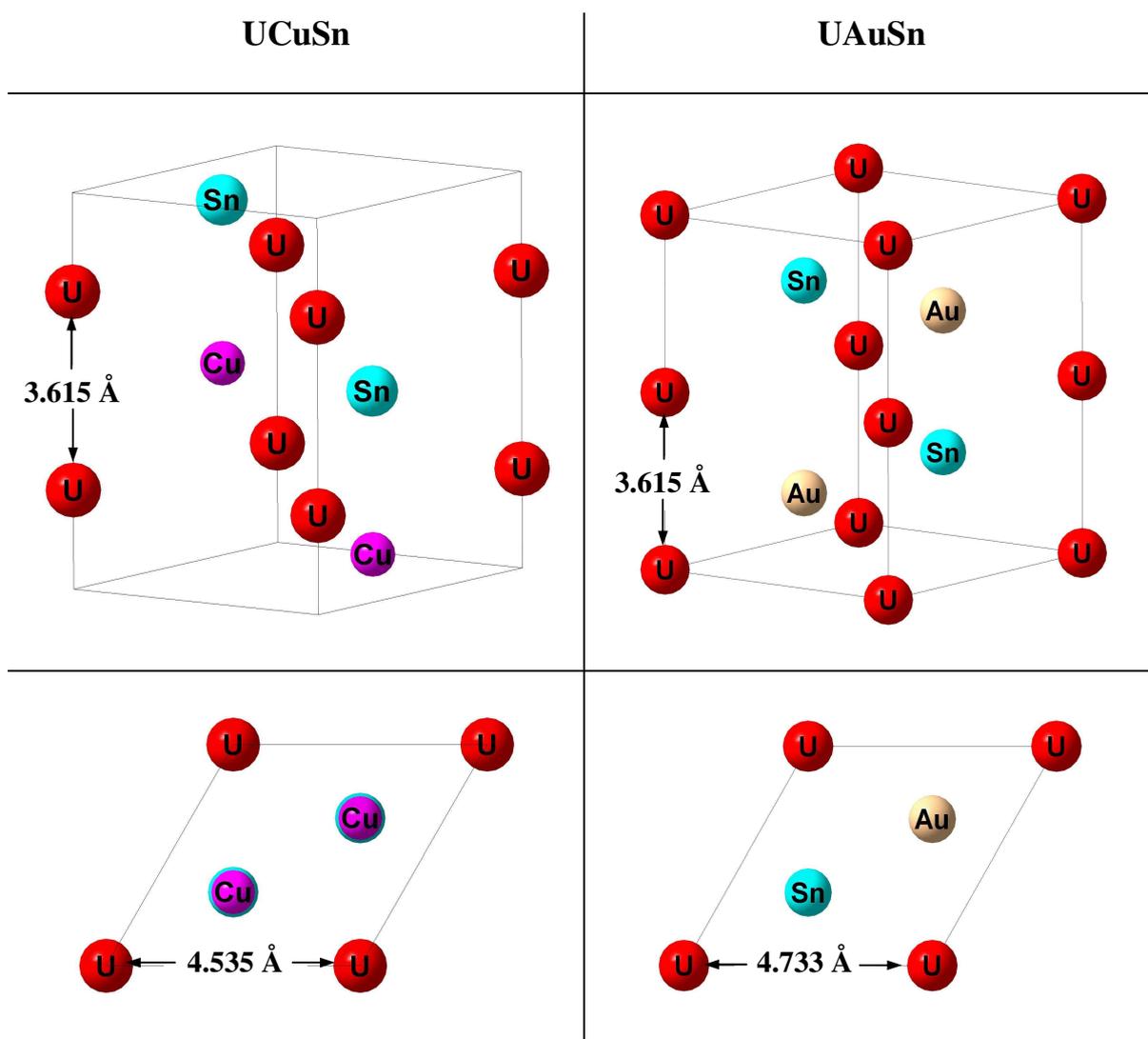


Figura 5.8: Estrutura cristalográfica, posições atômicas e distância entre átomos vizinhos de urânio nos compostos UCuSn e UAuSn.

A figura 5.9 mostra os espectros de difração de raios-X observado e calculado, além da diferença entre ambos, para as amostras $x=0$, $x=0.5$ e $x=1.0$ da série $UCu_{(1-x)}Au_{(x)}Sn$.

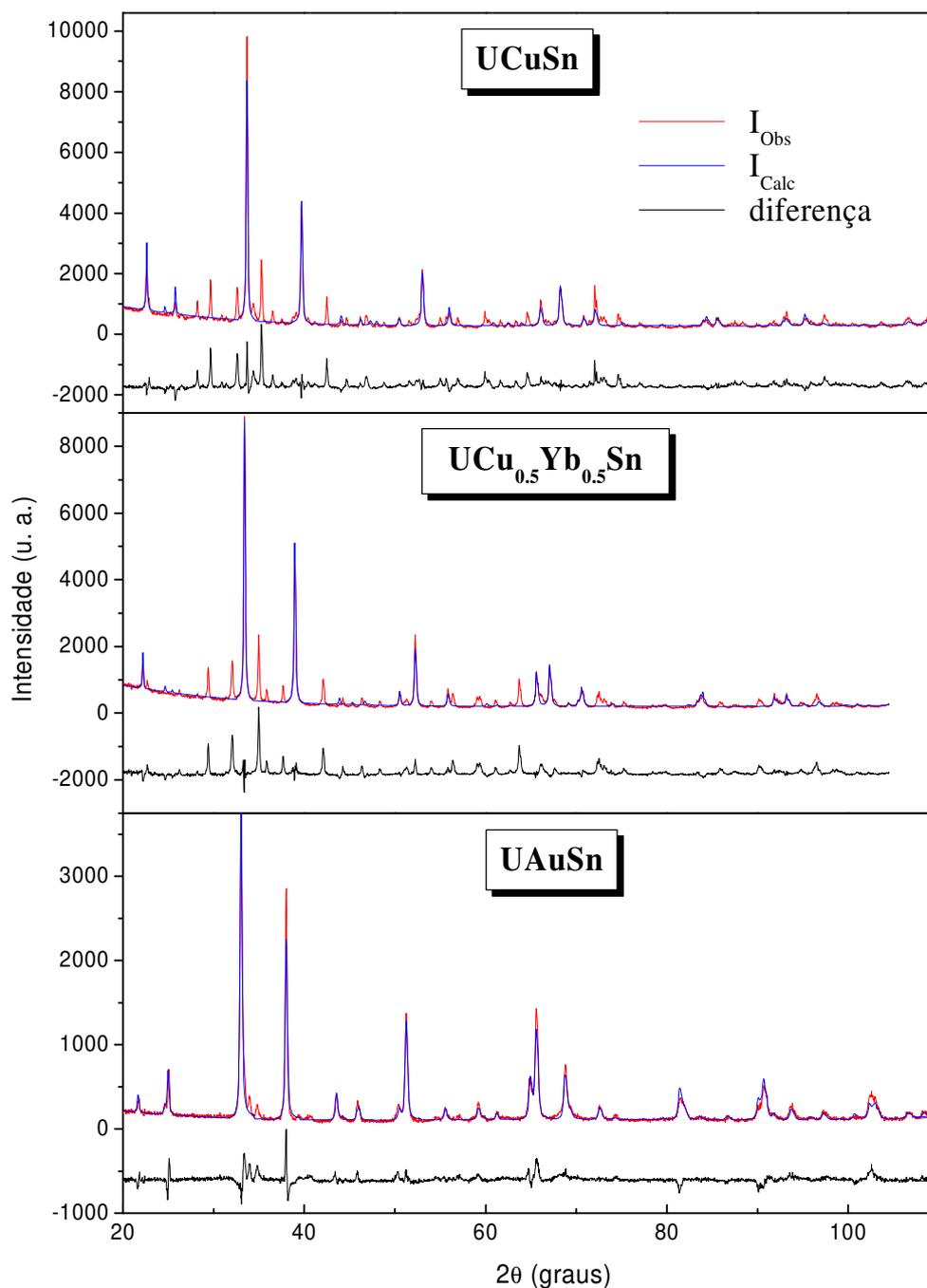


Figura 5.9: Difratogramas de raios-X das amostras $x=0$, $x=0.5$ e $x=1.0$ da série $UCu_{(1-x)}Au_xSn$. As linhas em vermelho correspondem aos espectros observados, enquanto que em azul e em preto tem-se o espectro calculado e a diferença entre ambos, respectivamente.

A partir dos difratogramas de raios-X e dos refinamentos realizados, obtivemos os parâmetros de rede e, conseqüentemente, os volumes das células unitárias das amostras da série, que se encontram listados na tabela 5.4 abaixo.

Tabela 5.4: Parâmetros de rede e volume das células unitárias das amostras da série $UCu_{(1-x)}Au_{(x)}Sn$.

$UCu_{(1-x)}Au_{(x)}Sn$	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$x=0$	4.535(5)	7.225(1)	128.683
$x=0.1$	4.5579(3)	7.2291(7)	130.063
$x=0.2$	4.5711(3)	7.2227(8)	130.700
$x=0.3$	4.5890(4)	7.227(1)	131.796
$x=0.5$	4.6170(5)	7.214(1)	133.170
$x=0.7$	4.6470(4)	7.2085(8)	134.810
$x=0.8$	4.6945(4)	7.2068(9)	137.546
$x=0.9$	4.7127(2)	7.2143(6)	138.758
$x=1.0$	4.7237(3)	7.2199(7)	139.515

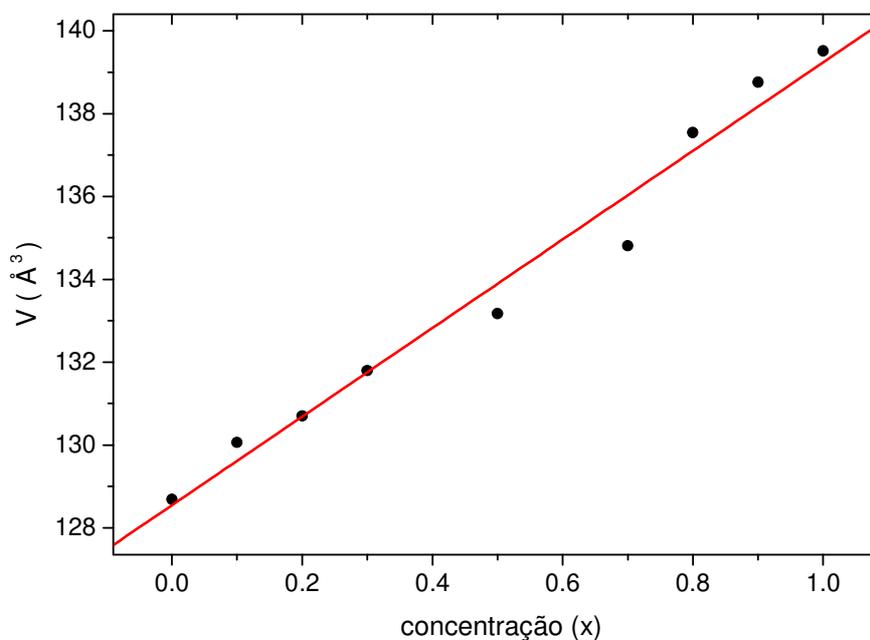


Figura 5.10: Variação do volume da célula unitária ao longo da série $UCu_{(1-x)}Au_{(x)}Sn$.

5.2.3 – Magnetização.

As medidas de magnetização nas amostras da série foram também obtidas com o equipamento SQUID, desde 2 até 300K. Na figura 5.8 são mostradas as dependências da magnetização das amostras em função da temperatura.

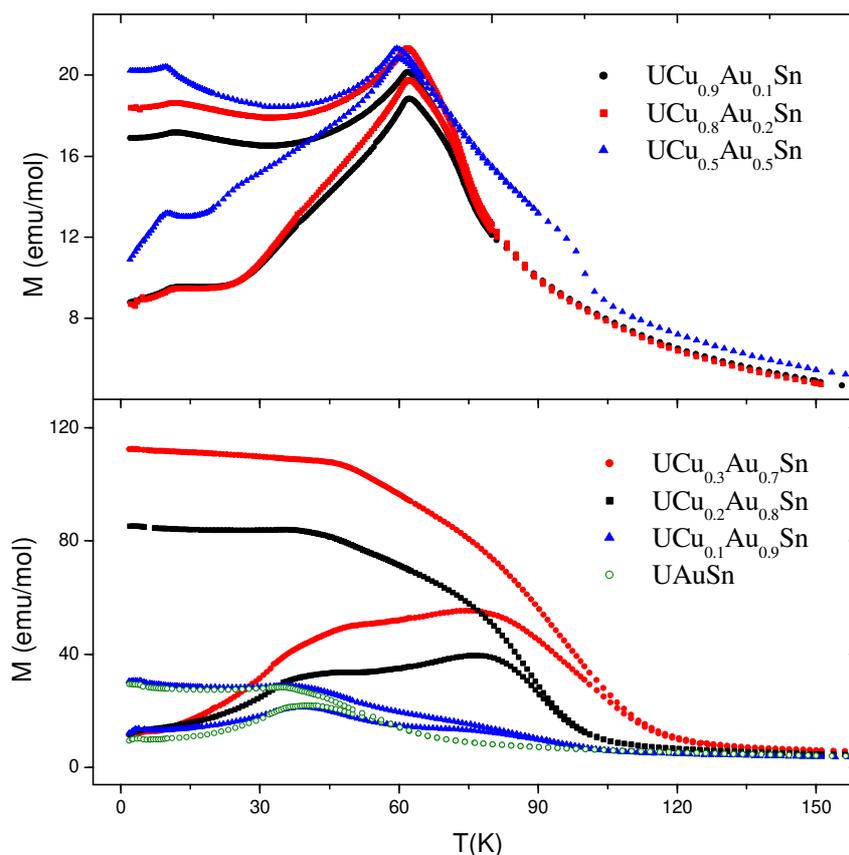


Figura 5.11: Curvas de magnetização (FC e ZFC) em função da temperatura para amostras da série U(Cu,Au)Sn.

Ainda com relação a esta figura, percebe-se que as amostras com concentrações de até 50% de Au apresentam um comportamento típico de um material antiferromagnético, com temperaturas de ordenamento em torno de 60K. Porém, amostras com concentrações maiores de Au mostram uma tendência de saturação da curva de magnetização FC similar à que foi

mencionada para o composto UPtSn cúbico. No entanto, percebemos também aqui que a magnitude da susceptibilidade ($\chi = M/H$) em baixa temperatura é muito baixa, o que nos faz suspeitar novamente que a contribuição ferromagnética no composto seja também decorrente de uma pequena concentração de uma fase espúria. Tal comportamento impossibilita a determinação da temperatura de ordenamento magnético do composto a partir da curva M vs T . Sendo assim, as curvas de calor específico que veremos adiante é que nos indicam essas temperaturas para todas as amostras da série.

O comportamento linear da curva χ^{-1} vs T (figura 5.12) acima da temperatura de ordenamento é descrito pela lei de Curie-Weiss. A partir do ajuste linear dos pontos experimentais do composto, encontramos os parâmetros mostrados na tabela 5.5.

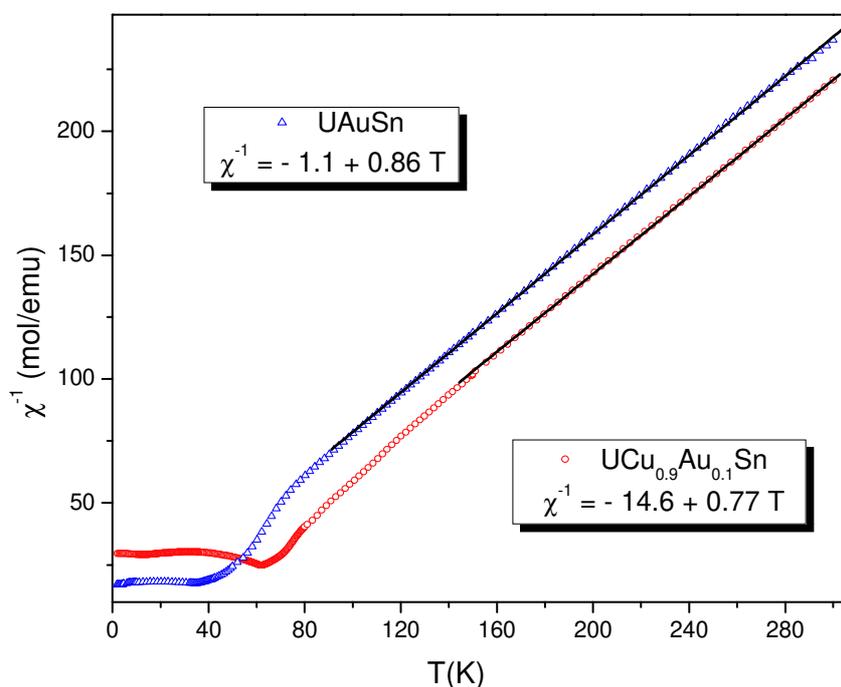


Figura 5.12: Curvas χ^{-1} vs T para os compostos $\text{UCu}_{0.9}\text{Au}_{0.1}\text{Sn}$ e UAuSn . As funções mostradas resultam do ajuste linear das curvas para temperaturas superiores a 110K.

Tabela 5.5: Características magnéticas dos compostos da série U(Cu,Au)Sn.

UCu _(1-x) Au _(x) Sn	T _N (K)	θ _{CW} (K)	μ _{eff} [μ _B]
x=0	58.9	-20	3.44
x=0.1	60.6	-19	3.23
x=0.2	60.7	-30	3.04
x=0.5	58.9	-18	3.07
x=0.7	57	-16	3.07
x=0.8	40.9	-30	3.05
x=0.9	38	-15	3.04
x=1.0	35	-1	3.01

A tabela mostra uma redução do momento efetivo do urânio, que varia de 3.4μ_B (próximo ao valor atribuído ao íon livre), para o composto UCuSn, para 3.01μ_B para o composto UAuSn.

5.2.4 – Calor específico.

As medidas de calor específico em função da temperatura (2K≤T≤300K) foram realizadas nas mesmas amostras (massas aproximadamente entre 10 e 50mg) utilizadas para se medir magnetização. Os resultados mostram um pico claramente definido nas amostras de baixa concentração, associado à transição AF, em concordância com as medidas de magnetização. Conforme mencionamos acima, nota-se, a partir das curvas de magnetização, a existência de uma pequena concentração de uma fase ferromagnética nas amostras com concentração alta. No entanto, as curvas de calor específico não apresentam evidências da presença desta fase, certamente porque esta é uma medida de bulk. Obtivemos as temperaturas de ordenamento magnético dos compostos da série a partir das curvas de calor específico mostradas na figura 5.13.

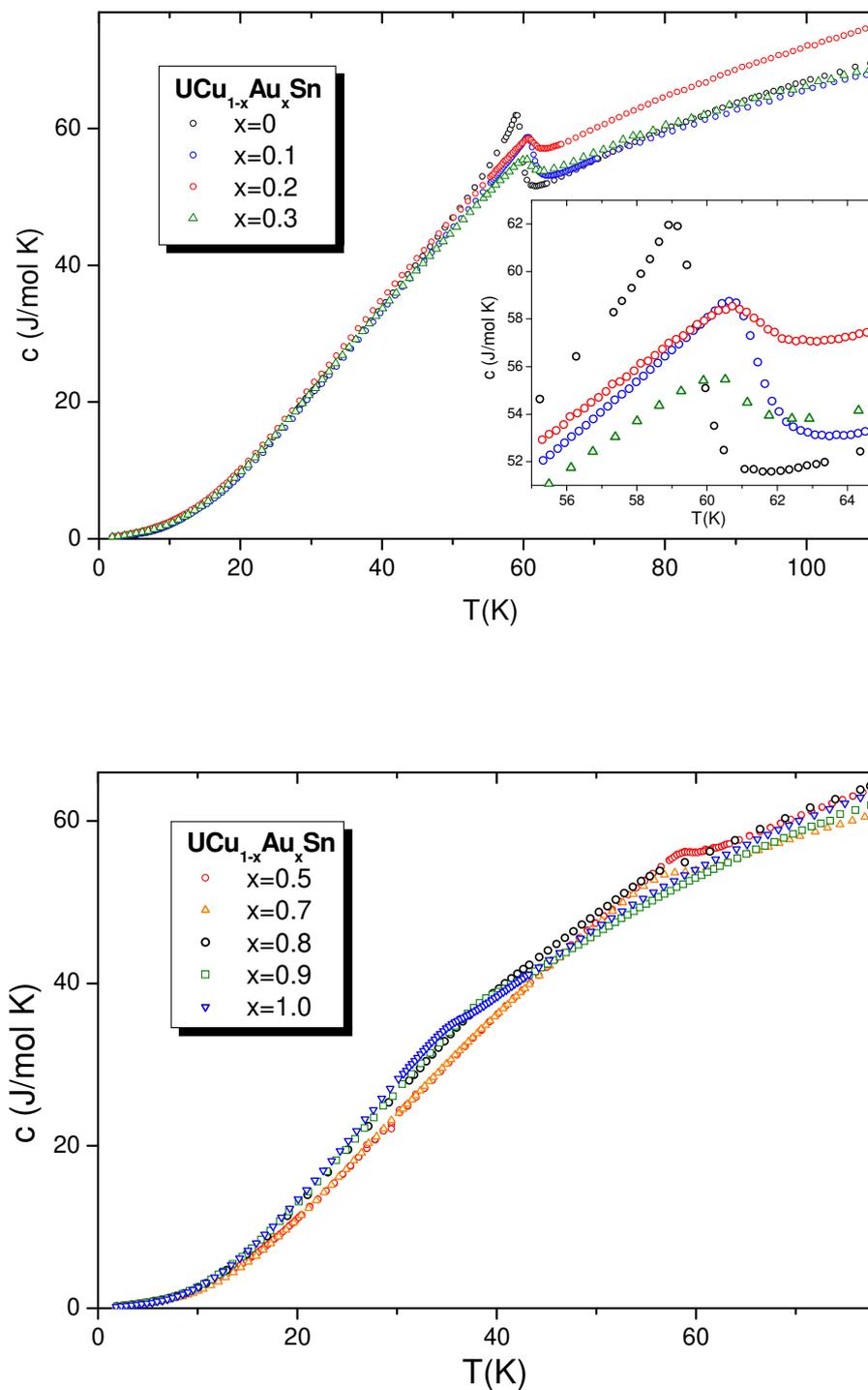


Figura 5.13: Calor específico em função da temperatura para $x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,8; 0,9$ e $1,0$ da série $UCu_{(1-x)}Au_{(x)}Sn$. No detalhe da primeira figura, mostra-se a variação da temperatura de ordenamento de algumas amostras.

Percebe-se que as amostras com concentração de Au menor ou igual a 70% apresentam temperatura de ordenamento magnético próxima de 60K. No entanto, entre as concentrações de 70 e 80% de Au, vê-se uma redução na temperatura de ordenamento de 57K para 41K, aproximadamente. Uma análise do ponto de vista estrutural nos mostra que entre essas concentrações de Au é que há a maior variação do parâmetro de rede a e, conseqüentemente, do volume da célula unitária (ver tabela 5.4). Sabemos que a temperatura de ordenamento magnético de um composto está relacionada ao parâmetro de troca J entre os íons magnéticos, que por sua vez, depende das distâncias entre eles. Assim, é de se esperar que a temperatura de ordenamento apresente um comportamento acompanhando, qualitativamente, a variação de volume.

De uma forma geral, ao longo da série, observamos que o aumento na concentração de Au resulta numa redução da temperatura de ordenamento, variando desde 60K, no composto UCuSn, até 35K no composto UAuSn, conforme pode ser visto na figura 5.14.

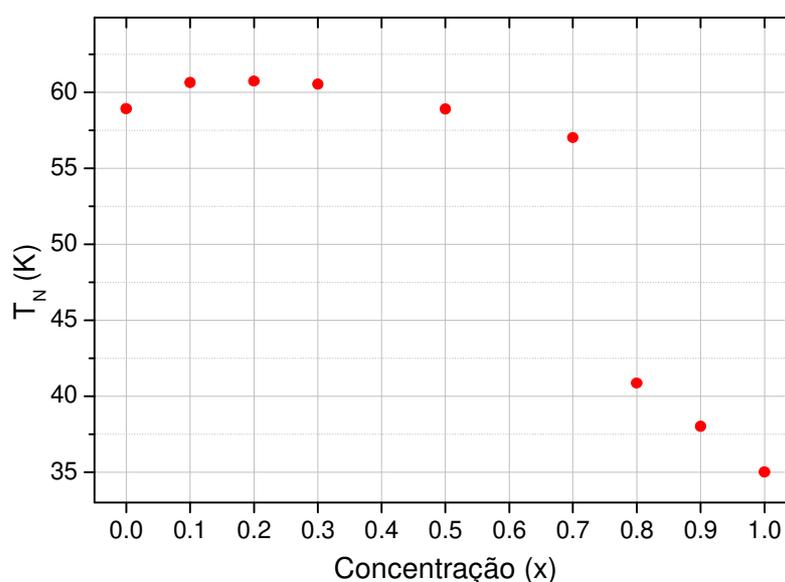


Figura 5.14: Variação da temperatura de ordenamento magnético em função da concentração de Au na série UCu_(1-x)Au_(x)Sn.

As curvas c vs T experimentais são simuladas levando-se em consideração as contribuições eletrônica, vibracional e magnética. Na figura 5.15 são mostrados os pontos experimentais e a simulação obtida para a amostra UCuSn. A partir das simulações feitas em todas as amostras da série, encontramos os parâmetros γ (proporcional à densidade de estados eletrônicos próximo ao nível de Fermi) e θ_D , ou temperatura de Debye, para as diferentes concentrações de Au, dentre outros. Os parâmetros obtidos a partir dessas simulações são apresentados na tabela 5.5.

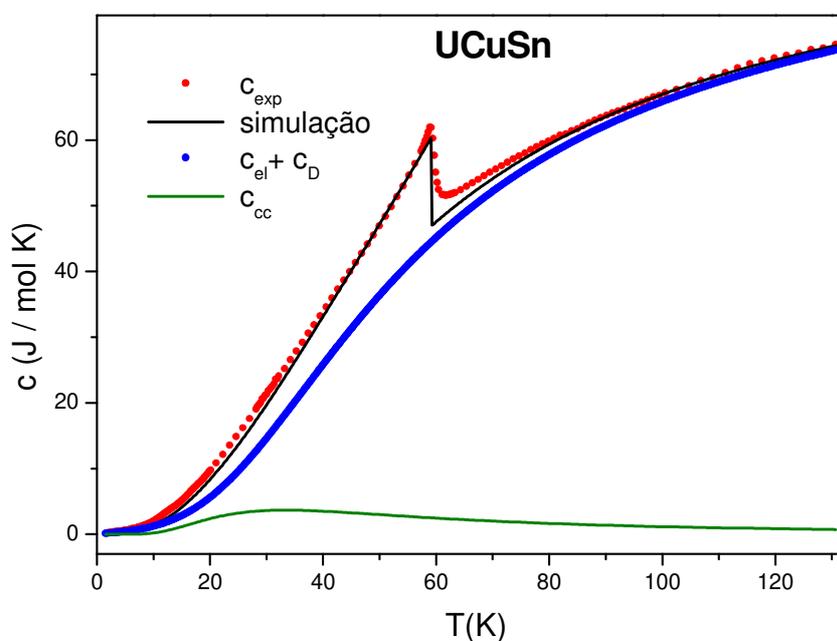


Figura 5.15: Curva c vs T para os compostos UCuSn. (•) corresponde aos dados experimentais obtidos com o PPMS, (—) corresponde à simulação levando-se em consideração todas as contribuições possíveis para o calor específico. (•) corresponde às contribuições eletrônicas e de fônons, e (—) corresponde às contribuições de campo cristalino e de Kondo.

Tabela 5.6: Temperatura de ordenamento magnético e características eletrônicas e magnéticas dos compostos $UCu_{(1-x)}Au_xSn$.

$UCu_{(1-x)}Au_xSn$	T_N (K)	γ (mJ/mol.K)	θ_D (K)	Δ_1 (K)
x=0	58.9	66	220	65
x=0.1	60.6	49	216	65
x=0.2	60.7	89	206	100
x=0.5	58.9	80	185	—
x=0.8	40.9	64	170	—
x=0.9	38	71	189	—
x=1.0	35	85	178	—

Cabe ressaltar que esta análise deve ser feita com respaldo nas medidas realizadas por outras técnicas também. Como o calor específico tem várias contribuições as quais não conseguimos realmente isolar, torna-se difícil avaliar cada um dos parâmetros envolvidos a partir somente desta análise. No entanto, alguns procedimentos podem ajudar a obter o conjunto de parâmetros que tenham realmente um significado físico. Por exemplo, o ajuste dos dados na região de alta temperatura pode definir melhor a temperatura de Debye (θ_D) do que uma análise somente em temperaturas mais baixas. Já o efeito Kondo, se não estiver claramente estabelecido nas medidas de calor específico, só poderá ser caracterizado por medidas de resistividade. Assim, para obtermos o conjunto de parâmetros que apresentamos aqui, consideramos as outras técnicas e a entropia calculada a partir do calor específico. Como a entropia ficou muito próxima de $R\ln(4)$ em alguns casos da série, até T_N , então fica claro que devemos considerar um dubleto excitado (contribuição de CC). Por outro lado, por este mesmo argumento de entropia, podemos descartar o efeito Kondo.

Infelizmente, a falta de uma amostra de referência não nos permite obter a resistividade magnética. No entanto, o calor específico magnético pode ser estimado subtraindo as contribuições eletrônica e de Debye dos dados

experimentais. Na fig. 5.12 mostramos a simulação de UCuSn considerando o campo cristalino com $\Delta = 65\text{K}$.

CAPÍTULO 6**6 – Conclusões e perspectivas.**

No capítulo anterior apresentamos e discutimos alguns resultados obtidos do composto UPtSn e das amostras da série $UCu_{(1-x)}Au_{(x)}Sn$. Nesse capítulo apresentaremos algumas conclusões.

Sobre o composto UPtSn, os difratogramas de raios-X das amostras, juntamente com os refinamentos dos espectros apresentados na figura 5.1, nos confirmam a formação da fase hexagonal do tipo Fe_2P nas amostras sem tratamento térmico e da fase cúbica do tipo MgAgAs nas amostras tratadas termicamente a $850^\circ C$ por uma semana. Verificou-se ainda que o volume da célula unitária da amostra cúbica é aproximadamente 50% maior que o da amostra hexagonal. Medidas de calor específico e magnetização refletem comportamento ferromagnético, com ordenamento em 27K, e antiferromagnético, com temperatura de ordenamento em 35K, para as amostras hexagonal e cúbica, respectivamente. Essa última, por sinal, apresenta na curva de magnetização em função da temperatura, uma tendência de saturação em baixa temperatura, condizente com um comportamento ferromagnético, no entanto, o valor bastante reduzido da susceptibilidade ($\chi \approx 2.4 \times 10^{-2}$ emu/mol em $T \approx 2K$) nos faz concluir que tal contribuição decorre da presença de pequena concentração ($\approx 0.1\%$) de fase espúria (não observada nas medidas de difração de raios-X) na amostra. A presença dessa fase pôde ser confirmada também a partir da medida de magnetização em função do campo magnético aplicado à amostra

em diferentes temperaturas (ver destaque na figura 5.3). Vemos, por exemplo, que as curvas M vs H para $T=2$ e 20K ratificam a presença desse comportamento ferromagnético, não observável nas curvas para $T=30$ e 45K , confirmando assim a presença de fase com ordenamento ferromagnético entre as temperaturas $T=20$ e 30K .

Outra propriedade física interessante, o momento efetivo (μ_{ef}), que reflete o grau de hibridização dos elétrons do íon magnético com os elétrons da rede, pode ser obtida da lei de Curie-Weiss no intervalo de temperatura em que a amostra possui comportamento paramagnético. No caso das amostras hexagonal e cúbica do composto UPtSn , encontramos que os valores dos momentos efetivos do urânio na rede são de aproximadamente $2.82\mu_{\text{B}}$ e $3.24\mu_{\text{B}}$, respectivamente, e são ligeiramente menores que o momento efetivo do íon livre do urânio com configuração eletrônica f^2 ou f^3 , cujo valor é $\mu_{\text{ef}}=3.6\mu_{\text{B}}$.

Com relação às amostras da série $\text{U}(\text{Cu},\text{Au})\text{Sn}$, as medidas de difração de raios-X nos possibilitou verificar que todas elas se cristalizam na estrutura hexagonal do tipo CaIn_2 , com grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mc}$, sendo que os átomos Au e Sn ocupam os sítios do In. Nota-se ainda que o aumento da concentração de ouro ocasiona um aumento linear no parâmetro de rede a , enquanto que o parâmetro c mantém-se praticamente inalterado. Isso implica num acréscimo de volume ($\Delta V/V$) de 8.4% do composto UAuSn , quando comparado ao composto UCuSn , que decorre do fato de inserirmos Au, que possui maior raio atômico, $R_{\text{a}}=0.45\text{\AA}$, que o Cu, $R_{\text{a}}=0.39\text{\AA}$.

A respeito do caráter magnético das amostras da série, percebe-se que aquelas com concentrações de até 50% de Au apresentam um comportamento típico de um material antiferromagnético, porém, amostras com concentrações maiores de Au mostram uma tendência de saturação da curva de magnetização. No entanto, percebemos que a magnitude da susceptibilidade ($\chi=M/H$) em

baixa temperatura é muito baixa, o que nos fez concluir que pequenas concentrações de fase espúria é que são responsáveis por essa contribuição ferromagnética no composto. Ao longo da série, verifica-se ainda uma redução no momento efetivo do urânio de $3.4\mu_B$ (próximo ao valor atribuído ao íon livre), para o composto UCuSn, para $3.01\mu_B$ para o composto UAuSn.

As medidas de calor específico em função da temperatura mostram um pico claramente definido nas amostras de baixa concentração, associado à transição AF, em concordância com as medidas de magnetização. Observa-se também que o aumento na concentração de Au resulta numa redução da temperatura de ordenamento, variando desde 60K, no composto UCuSn, até 35K no composto UAuSn.

Para obtermos o conjunto de parâmetros que apresentamos aqui, consideramos os resultados das diversas técnicas utilizadas. Além disso, levamos em consideração a análise da entropia magnética calculada a partir do calor específico para obtermos o conjunto de parâmetros que tenham realmente um significado físico. Essa análise, associada às considerações citadas, nos possibilitou verificar que para concentrações baixas de Au, deve-se considerar um dubleto excitado próximo da temperatura de ordenamento magnético e a ausência de contribuição tipo Kondo para todas as amostras da série. Vê-se ainda um pequeno aumento no calor específico eletrônico (γ) à medida que a concentração de Au aumenta.

Perspectivas de novos trabalhos dizem respeito a estudos similares em sistemas que podem ser obtidos como monocristais, como é o caso do composto CePdGa₆, além de compostos do tipo UMX₅ alterando o metal M (Co, Rh, Ir, Cu, Ni, Au, etc.) e X (Cu, Al, etc). Outra série que pretendemos estudar e que acreditamos formar monocristal é a série RGa_n (exceto Yb).

REFERÊNCIAS

- [1] V. T. Rajan, Phys. Rev. Lett. **51**, 308 (1983).
- [2] B. Coqblin, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **185**, 847 (1969).
- [3] C. Kittel, “*Introduction to Solid State Physics*”, Wiley&Sons, 3^a ed. (1966).
- [4] F.Borsa, V.Tognetti, “*Magnetic properties of matter*”, World Scientific, 1^a ed. (1988).
- [5] K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. (London), Sect. A **65**, 209 (1952)
- [6] K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962)
- [7] E. Segal and W. E. Wallace, J. Solid State Chem. **2**, 347 (1970)
- [8] M. Richter, M. Divis, J. Forstreuter, K. Koepernik, L. Steinbeck, H. Eschring, Physica B, **230**, 519 (1997).
- [9] R.J.Radwanski and N.H.Kim-Ngan, J.Alloys and Compounds **219**, 260 (1995).
- [10] J. J. Sakurai, “*Modern Quantum Mechanics*”, Addison-Wesley Company (1994).
- [11] B. D. Josephson, Phys. Letters **1**, 251 (1962).
- [12] B. D. Josephson, Adv. Phys. **14**, 419 (1965).
- [13] C.L. Lin, J.A. Zan, Tan Yuen, and G.H. Myer, J. Appl. Phys. **93**, 7831 (2003).
- [14] A.V. Andreev and M.I. Bartashevich, Fiz. Metal. Metaloved. **62** 266 (1986).
- [15] T.T.M. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, and K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater. **54**, 549 (1986).
- [16] Troć, R.; Strydom, A. M.; Plessis, P. De V. Du; Tran, V. H.; Czopnik, A.; Cockroft, J. K., Philos. Mag. **83** (10): 1235-1253 (2003).
- [17] K.H.J. Buschow, D.B. de Mooij, T.T.M. Palstra, G.J. Niewenhuys and J.A. Mydosh, Philips J. Res. **40**, 313 (1985).
- [18] T.T. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, R.F.M. Vlastuin, J. Van den Berg, J.A. Mydosh and K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater. **67** 331 (1987).
- [19] T.T.M. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, R.F.M. Vlastuin, J.A. Mydosh and K.H.J. Buschow, J. Appl. Phys. **63** 4279 (1988).

- [20] V.H. Tran and R. Troc, *J. Magn Magn. Mater.* **102**, 74 (1991).
- [21] J.J.M. Franse, P.H. Frings, A. Van de Liet, M. Menovsky, and A. Visser, *Physica B* **123**, 72 (1983).
- [22] P.H. Frings, and J.J.M. Franse, *J. Magn Magn. Mater.* **51**, 141 (1985).
- [23] J.G. Huber, M.B. Maple, and D. Wohlleben, *J. Magn Magn. Mater.* **1**, 58 (1975).
- [24] F.R. de Boer, E. Brück, H. Nakotte, A.V. Andreev, V. Sechovsky, L. Havela, P. Nozar, C.J.M. Denissen, K.H.J. Buschow, B. Vaziri, M. Meissner, H. Maletta and P. Rogl, *Physica B* **176** 275 (1992).
- [25] R.A. Robinson, J.W. Lynn, V. Nunez, K.H. Buschow, H. Nakotte, and A.C. Lawson, *Phys. Rev. B* **47**, 5090 (1993).