

Tese apresentada no Instituto de Física Gleb Wataghin da  
UNICAMP para a obtenção do título de mestre em Física

Estudo do Efeito Kondo na série de Compostos  $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$

Daniel Rojas Pupo

Orientador: Prof. Flávio César Guimarães Gandra

Setembro de 1998

Este exemplar corresponde à redação final da  
tese de mestrado defendida pelo aluno Daniel Rojas  
Pupo e aprovada pela comissão julgadora.  
Campinas, 9 de abril de 1999.

*Flávio Gandra*

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

# Instituto de Física "Gleb Wataghin"

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Secretaria de Pós-Graduação

CAIXA POSTAL 6165

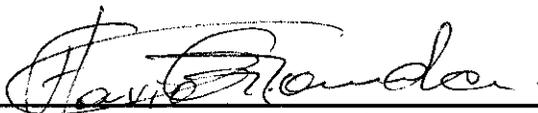
CEP 13083-970 – Campinas-SP - Brasil

Tel: (019) 788-5305

Fax: (019) 289-2424

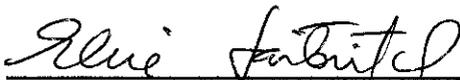
MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE DANIEL ROJAS PUPO APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 15/10/98.

## COMISSÃO JULGADORA:



---

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



---

Profa. Dra. Elisa Maria Baggio Saitovitch – CBPF – Rio de Janeiro



---

Prof. Dr. Sergio Gandra – IFGW/UNICAMP

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer, em especial, ao professor Flávio César Guimarães Gandra, pela dedicação e eficiência com que me orientou ao longo destes dois anos.

Ao professor Sergio Gama e Adelino pela preparação das amostras, análise metalográfica e microsonda eletrônica.

Ao professor Lisandro Pavié Cardoso , Wanderson e Alfredo pelo raios -x das amostras.

Aos amigos que trabalham, ou trabalharam no Grupo de Metais e ligas: Vinicius , Alexandre e Antonio, pela ajuda nas montagens experimentais, e pelas discussões e sugestões.

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

# ÍNDICE

RESUMO	1
INTRODUÇÃO	3
CAPITULO I - ASPECTOS TEÓRICOS	
I.1- Calor Específico	7
I.1.1- Elétron-Fônon	8
I.1.2- Campo Cristalino	12
I.1.3- Efeito Kondo	15
I.2- Resistividade	16
I.2.1- Contribuição elétron-fônon	16
I.2.2- Contribuição de Kondo	19
CAPITULO II - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	
II.1- Preparação das amostras	22
II.2- Caracterização das amostras	22
II.2.1- Difração de raios x	22
II.2.2- Análise metalográfica e microsonda eletrônica	27
CAPITULO III-RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
III.1- Calor Específico	29
III.2- Resistividade	38
CAPITULO IV-CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	43
APÊNDICES	46
Apêndice A-Sistema de Medida de Calor Específico	
Apêndice B- Resistividade Elétrica	
REFERÊNCIAS	53

## RESUMO

Neste trabalho, a resistividade elétrica ( $\rho$ ) e o calor específico ( $c$ ) foram medidos para a série de compostos  $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). As amostras policristalinas foram caracterizadas por difração de raios-X e metalografia, apresentando uma estrutura hexagonal tipo  $\text{CaCu}_5$ , com aumento do volume da célula unitária na medida em que a concentração de La é aumentada. As medidas de resistividade apresentam uma transição supercondutora em 1.7 K para o composto  $\text{LaCu}_3\text{Al}_2$  e um mínimo acentuado para as amostras com alta concentração de Yb. Para temperaturas abaixo do mínimo e acima do máximo, a contribuição magnética ( $\rho_{\text{mag}}(T)$ ) apresenta uma dependência logarítmica, característica do efeito Kondo. A partir do gráfico de  $\rho_{\text{mag}}$  vs  $\ln T$  foi estimado o coeficiente  $C_f \propto n_f^2 J^3$  bem como discutida a degenerescência do estado fundamental do  $\text{Yb}^3$  devido à ação do campo cristalino. A partir dos dados de calor específico foram estimados valores para o coeficiente de Sommerfeld ( $\gamma$ ), temperatura de Debye ( $\theta_D$ ), temperatura de Kondo ( $T_K$ ) e os parâmetros do campo cristalino ( $\Delta$ ). Para o composto de referência ( $x=0$ ), o coeficiente eletrônico  $\gamma = 4 \text{ mJ/molK}^2$  é característico de compostos metálicos. Este valor aumenta até passar por um máximo em  $\gamma = 110 \text{ mJ/molK}^2$ , para  $x = 0,8$  (que é um valor comparável ao obtido em sistemas “Férmions Pesados” moderados), e que diminui até  $\gamma = 53 \text{ mJ/molK}^2$  para  $x=1$ . Esta redução no valor de  $\gamma$  para o composto mais concentrado é consequência do ordenamento antiferromagnético ( $T_N = 1,9 \text{ K}$ ). O parâmetro de campo cristalino é essencialmente constante  $\Delta$  ( $100 \pm 20$ ) K, enquanto que  $\theta_D$  permanece em torno de  $290 \pm 20 \text{ K}$  ao longo da série. O forte aumento em  $c/T$  em função de  $T^2$ , na região abaixo de 10 K, mostra a contribuição do efeito Kondo, a partir da qual determinamos  $T_K$ .

## ABSTRACT

The electrical resistivity ( $\rho$ ) and the specific heat ( $c$ ) were measured for the series of compounds  $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). The system was characterized using X-ray diffraction and metallography and shows the hexagonal structure for all samples with the  $\text{CaCu}_5$  type. The unit cell volume increases as the La concentration increases. The resistivity results present a superconducting transition at 1.7 K for the  $\text{LaCu}_3\text{Al}_2$  compound as well as an accentuated minimum at  $T_{\min}$  for the highly Yb concentrated samples. For  $T < T_{\min}$  e  $T > T_{\max}$ ,  $\rho_{\text{mag}}(T)$  depends on  $-\ln T$ , a characteristic of the Kondo effect. From the  $\rho_{\text{mag}}$  vs  $\ln T$  dependence, the coefficient  $C_f \rho_{\text{cnf}}^2 J^3$  was estimated and the degeneracy of the ground state of  $\text{Yb}^{3+}$  is discussed. The Sommerfeld coefficient is determined for the reference sample ( $x=0$ ),  $\gamma = 4 \text{ mJ/molK}^2$ , which is characteristic of normal metallic compounds. This value increases up to a maximum  $\gamma = 110 \text{ mJ/molK}^2$  for  $x=0.8$  (that is comparable to values obtained in some moderate heavy fermions systems) and decreases down to  $\gamma = 53 \text{ mJ/molK}^2$  for  $x=1$ . This reduction of  $\gamma$  for  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$  is a consequence of the antiferromagnetic ordering at  $T_N=1.9 \text{ K}$ . The crystal field parameter is essentially constant  $\Delta \approx 100\text{K}$  ( $\pm 20\text{K}$ ) while,  $\theta_D \approx 290 \pm 20\text{K}$  along a serie. The strong increase of  $c/T$  as a function of  $T^2$  below 10 K clearly shows the Kondo effect contribution, from where  $T_k$  is determined.

## Introdução.

Muitos compostos intermetálicos de terras raras apresentam propriedades físicas interessantes associadas à hibridização entre os estados do elétron  $f$  localizado e os elétrons de condução. Nas últimas décadas isto tem motivado extensivos estudos teóricos e experimentais envolvendo elétrons fortemente correlacionados e sistemas tipo “fermions pesados”<sup>[1]</sup>. Compostos à base de Ce e Yb apresentam hibridização entre os elétrons  $4f$  e os elétrons da banda de condução. No limite de uma hibridização forte temos um estado de valência intermediária para os íons e, no limite de uma hibridização relativamente mais fraca temos o comportamento Kondo e as propriedades de elétron pesado para estes íons com valência  $3+$ .

O efeito Kondo, caracterizado pela temperatura de Kondo  $T_K \sim \exp(-1/|J_{nf}|)$ , onde  $J$  é a constante de acoplamento ou de “exchange” entre os elétrons de condução e a impureza magnética e  $n_f$  a densidade de estados no nível de Fermi, também temos a interação RKKY, caracterizada pela temperatura  $T_R \sim n_f J^2$ , as duas temperaturas dependem fortemente da hibridização e determinam as propriedades físicas do sistema. Para  $|J_{nf}|$  pequeno, a interação RKKY é dominante e um ordenamento magnético é observado ao redor de  $T_R$ . Quando  $|J_{nf}|$  aumenta,  $T_K$  aumenta mais rapidamente que  $T_R$  e o efeito Kondo reduz o momento magnético efetivo, suprimindo o ordenamento ( $T_{ord} \sim \mu_{eff}^2 \cdot T_R$ )<sup>[2]</sup>. Portanto, se conseguirmos promover mudanças no produto  $J_{nf}$  poderemos modificar o peso de ambas interações mudando assim o estado fundamental do sistema.

Lavagna et al<sup>[20]</sup> mostraram que o produto  $|J_{nf}|$  apresenta uma variação com o volume da célula unitária da forma ( $|J_{nf}| = |J_{nf0}| \exp\{-q(V-V_0)/V_0\}$ ). Assim sendo, temos que uma forma de promover mudanças na hibridização seria a através da substituição química, a qual provoca mudanças no volume da célula unitária e, por tanto, permite variar de forma controlada o produto  $|J_{nf}|$ . Elementos como La e Y são usados frequentemente no processo de substituição química, já que não são magnéticos e possuem diferentes raios iônicos, embora próximos ao da terra-rara. Neste processo, a substituição do Ce ou Yb por La é análoga à aplicação de uma pressão negativa no material, ou seja, produz um aumento no volume da célula unitária. Já o Y produz o efeito de pressão normal, com a conseqüente diminuição do volume.

As mudanças nas propriedades destes sistemas intermetálicos, como por exemplo os de Ce e Yb, podem ser determinadas através de medidas de grandezas físicas associadas às propriedades magnéticas e de transporte como magnetização, resistividade e calor específico. A resistividade apresenta um comportamento característico para cada sistema a ser estudado: pode mostrar a dependência  $-\ln T$  com a temperatura para um regime tipo impureza de Kondo, ou uma dependência em  $T^2$  para uma rede de Kondo. O Calor específico pode dar informações sobre o campo cristalino  $\Delta$ , temperatura de Debye  $\Theta_D$ , temperatura de Kondo  $T_K$  e a contribuição eletrônica, caracterizada pelo coeficiente de Sommerfeld  $\gamma$ .

Nos últimos anos tem sido mostrado que a substituição química no sítio do Cu no composto  $\text{YbCu}_5$ , promove notáveis alterações nas propriedades do estado fundamental do sistema<sup>[7-8]</sup>. Com a substituição, dois subgrupos podem ser diferenciados:

- Compostos que cristalizam em estrutura cúbica do tipo  $\text{AuBe}_5$ . Os mais interessantes deste grupo são:  $\text{YbCu}_4\text{Au}$ ,  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$ ,  $\text{YbCu}_4\text{Pd}$  e  $\text{YbCu}_4\text{In}$ . Como resultado das substituições, a valência do Yb muda de 2+ no composto  $\text{YbCu}_5$  para 3+ nos compostos ternários anteriores.  $\text{YbCu}_4\text{Pd}$  e  $\text{YbCu}_4\text{Au}$  apresentam ordenamento magnético em temperaturas abaixo de 1K, o  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  mostra um comportamento de uma rede de Kondo, onde a maioria das propriedades físicas podem ser caracterizadas pela temperatura  $T_0 \approx 150 \text{ K}$  <sup>[6-8]</sup>. Uma transição de valência induzida pela temperatura foi encontrado no  $\text{YbCu}_4\text{In}$  abaixo de  $T_v=40\text{K}$ , onde a valência do Yb muda de 3+ em alta temperatura para 2.8+ abaixo de  $T_v$ .
- Compostos que cristalizam em estrutura hexagonal tipo  $\text{CaCu}_5$ . Neste caso, quando o Cu é substituído por Al ou Ga, os compostos formados estabilizam em uma fase hexagonal. Tem sido demonstrado que ao menos dois íons de Cu podem ser substituídos por Al sem alteração da estrutura cristalina, já que a fase  $\text{CaCu}_5$  possui dois sítios de Cu não equivalentes. O composto formado pela substituição não é, necessariamente, ordenado. No entanto, análises de raios-x mostraram que o Al ocupa exclusivamente o sítio 3(g), similar ao  $\text{CeCu}_5$ , formando uma estrutura composta de camadas de Ce-Cu, separadas por camadas de Al ou Al-Cu, dependendo da concentração de Al.
- Compostos da série  $\text{Yb}(\text{Cu}_x\text{Al}_{1-x})_5$  ( $0.6 \leq x < 1$ ), tem sido também bastante estudados<sup>[7-8]</sup>. A substituição do Cu pelo Al causa uma mudança na valência do Yb, que vai de 2+ em  $\text{YbCu}_5$  para 3+ no  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$ , definido como uma rede de Kondo fraca. Na célula hexagonal deste composto, o íon Yb ocupa a posição (0,0,0) ( $1^a$ ), estando rodeado por 6 vizinhos mais

próximos: átomos de Cu no plano  $z=0$ , localizados no vértice de um hexágono regular. A seguir os vizinhos mais próximos são 8 Al e 4 Cu ocupando aleatoriamente os sítios 3g nos planos  $z=\pm\frac{1}{2}$ , formando um prisma hexagonal com o ion Yb no centro<sup>[12]</sup>, como mostramos a continuação na figura I.1:

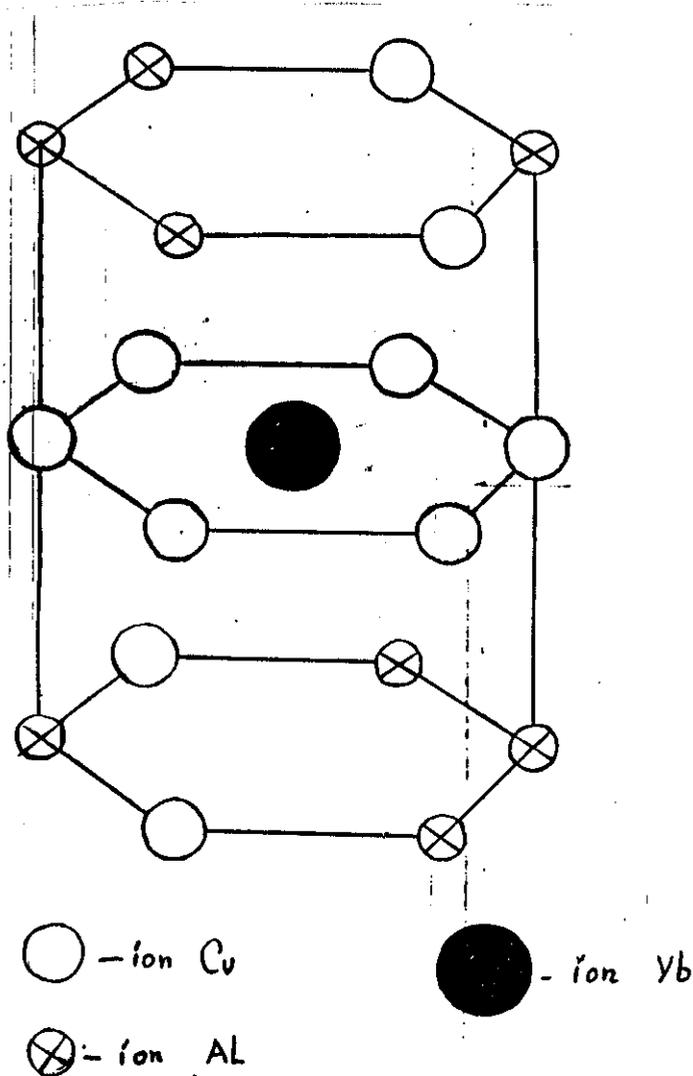


Figura I.1-Estrutura cristalina do  $YbCu_3Al_2$

Neste trabalho temos como objetivo estudar a influência das mudanças de volume provocadas por diluição química com La, sobre a resistividade elétrica e o calor específico do sistema  $YbCu_3Al_2$ . O composto  $YbCu_3Al_2$  apresenta um mínimo na resistividade, com comportamento  $-\ln T$ , juntamente com um aumento no calor específico na região de baixa

temperatura, revelando o comportamento Kondo do sistema<sup>[7]</sup>. Com o aumento da concentração de La, faremos um estudo da evolução destas propriedades físicas na série  $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$ , indo do sistema Kondo  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$  ao sistema metálico  $\text{LaCu}_3\text{Al}_2$ .

No capítulo I, abordamos alguns dos aspectos teóricos do calor específico e resistividade. Apresentamos aspectos teóricos do calor específico, a influência dos elétrons de condução, dos fônons da rede cristalina, campo cristalino (com simetria hexagonal) provocado pela interação do íon  $\text{Yb}^{3+}$  com os demais íons da rede e a interação dos elétrons de condução com os momentos localizados (contribuição de Kondo).

A preparação e caracterização de nossos compostos será mostrada no capítulo II. Os resultados são comparados com algumas propriedades do composto  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$  encontradas na literatura. No capítulo III, são mostrados e analisados os resultados experimentais obtidos para a série  $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$ .

Finalmente, são apresentadas as conclusões deste trabalho e as perspectivas de novos trabalhos com compostos similares de Yb e U.

No apêndice mostramos o funcionamento, precisão e limitação dos equipamentos utilizados neste trabalho os quais foram construídos no Laboratório de Metais e Ligas da UNICAMP.

# CAPITULO I

## ASPECTOS TEÓRICOS.

### I.1-Calor Específico.

Iniciaremos o estudo do calor específico pela sua definição. Se adicionamos uma quantidade de calor  $dQ$  a um sistema ( de maneira suficientemente lenta para que o processo possa ser considerado quase-estático) e mantendo um parâmetro externo  $y$  (que pode ser pressão volume, campo magnético, etc) constante, observamos um aumento  $dT$  na temperatura do sistema. Definimos capacidade térmica  $C_y$  do sistema, a “ $y$ ” constante, pela seguinte relação:

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

A capacidade térmica é proporcional à quantidade de material do sistema. É conveniente definirmos uma grandeza que dependa somente da natureza do material e não da quantidade sendo usada. Podemos fazê-lo dividindo a capacidade térmica por uma grandeza que expresse a quantidade de material contida no sistema. Definimos então:

calor específico do sistema por unidade de massa dado em J/gK:

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

calor específico molar do sistema dado em J/molK:

$$c_y = \frac{1}{n} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (1.3)$$

onde  $m$  é a massa do sistema e  $n$  é o número de moles correspondente. Em alguns casos, quando temos, por exemplo, um composto  $A_xB_{1-x}C$ , pode-se expressar o calor específico por mol da fórmula unitária ou por mol de algum elemento contido na fórmula. Em nosso caso, temos a série de compostos  $La_{1-x}Yb_xCu_3Al_2$  e podemos expressar  $C_y$  em J/KmolF.U. ou em J/KmolYb. Experimentalmente é mais fácil medir  $C_p$  (pressão constante), sendo a diferença entre  $C_p$  e  $C_v$  (volume constante) muito pequena, citamos por exemplo o caso do Cu:

$$\frac{C_p}{C_v} = 1.05$$

A relação de  $C_p$  e  $C_v$  está dada por<sup>[1]</sup> :

$$C_p = C_v + TV \frac{\alpha^2}{k} \quad (1.4)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de expansão volumétrica da substancia e  $k$  é a compressibilidade isotérmica do material. A origem do calor específico está associado à existência de níveis de energia, produto das diferentes interações.

### I.1.1- Contribuição de Elétrons e Fônons.

O problema da capacidade calorífica dos elétrons de condução causou muitas dificuldades ao desenvolvimento inicial da teoria eletrônica dos metais. A Mecânica Estatística Clássica mostra que a contribuição eletrônica para a capacidade calorífica deveria ser  $3/2Nk_B$ . Porém, a contribuição eletrônica observada experimentalmente em temperatura ambiente, apresenta um valor da ordem de 0.01 do esperado. Quando aquecemos um espécime a partir do zero absoluto, não é todo elétron que ganha uma energia  $\sim k_B T$ , conforme esperado classicamente, mas só os elétrons em orbitais dentro de um intervalo de energia  $k_B T$  do nível de Fermi podem ser excitados termicamente; estes elétrons ganham uma energia da ordem de  $k_B T$ , conforme indicado na Figura I.1<sup>[9]</sup> (a curva tracejada representa a densidade de orbitais preenchidos numa temperatura finita e a área sombreada representa os orbitais preenchidos no zero absoluto, quando a temperatura cresce de 0 a T, os elétrons são termicamente excitados da região 1 para a 2):

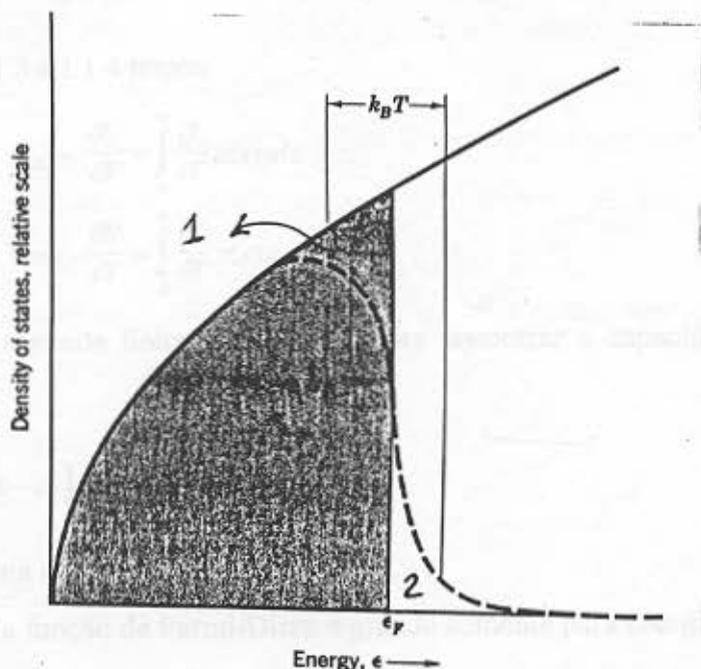


Fig I.1-Densidade de estados em função da energia.

Isto fornece uma solução qualitativa imediata ao problema da capacidade calorífica do gás de elétrons de condução. Se  $N$  for o número total de elétrons, somente uma fração, da ordem de  $T/T_F$ , pode ser excitada termicamente a uma dada temperatura  $T$ . Cada um destes  $NT/T_F$  elétrons

possui uma energia térmica da ordem de  $k_B T$ , de modo que a energia térmica eletrônica total  $U$  é da ordem de

$$U \approx \left( N \frac{T}{T_F} \right) k_B T \quad (\text{I.1.1})$$

A capacidade calorífica é dada por

$$C_{ele} = \frac{\partial U}{\partial T} \approx N k_B \left( \frac{T}{T_F} \right) \quad (\text{I.1.2})$$

diretamente proporcional a  $T$ .

Na temperatura ambiente,  $C_{ele}$  é menor do que o valor clássico  $3/2 N k_B$  por um fator da ordem de 0.01 ou menos, para  $T_F \sim 5 \cdot 10^4$  K. O aumento  $U$  na energia total (figura I.1) de um sistema de  $N$  elétrons quando aquecido de 0 a  $T$  é

$$U = \int_0^{\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{I.1.3})$$

onde  $f(\varepsilon)$  é a função de distribuição de Fermi-Dirac e  $\rho(\varepsilon)$  é a densidade de estados. O número de partículas:

$$N = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{I.1.4})$$

Derivando I.1.3 e I.1.4 temos:

$$C_{ele} = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^{\infty} \frac{\partial f}{\partial T} \rho(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon$$

$$0 = \varepsilon_F \frac{\partial N}{\partial T} = \int_0^{\infty} \frac{\partial f}{\partial T} \rho(\varepsilon) \varepsilon_F d\varepsilon$$

subtraindo a segunda linha da primeira para encontrar a capacidade calorífica eletrônica na forma:

$$C_{ele} = \int_0^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_F) \rho(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon$$

Tendo em conta que :

- a derivada da função de Fermi-Dirac é grande somente para energias próximas de  $\varepsilon_F$ .
- Na aproximação de primeira ordem em  $T$ , podemos substituir o potencial químico pela energia de Fermi  $\varepsilon_F = \mu(0)$ .
- O spin dos elétrons.

obtemos ,

$$C_{ele} = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 \rho(\epsilon_F) T \quad (I.1.5)$$

Na prática definimos o coeficiente eletrônico ou de Sommerfeld,  $\gamma = 2/3 \pi^2 k_B^2 n(\epsilon_F)$ , ficando a contribuição ao calor específico devido aos elétrons de condução da forma seguinte:

$$C = \gamma T$$

Para o caso da contribuição de fônons à capacidade calorífica temos que a energia para um conjunto de osciladores em equilíbrio térmico está dada por<sup>[10]</sup>

$$E = \int D(\omega) n(\omega, T) \hbar \omega d\omega \quad (I.1.6)$$

onde  $n(\omega, T)$  é o número de ocupação do modo de um fônon a uma temperatura  $T$ , dado pela distribuição de Planck:

$$n(\omega, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}$$

A capacidade calorífica pode ser calculada por meio da fórmula I.1.6 derivando-se em relação à temperatura. O problema central é encontrar  $D(\omega)$ , o número de modos por intervalo unitário de frequência. Esta função é denominada densidade de modos. A maneira mais prática de obter a densidade de modos é medir a relação de dispersão em direções cristalinas selecionadas por espalhamento inelástico de neutrons e fazer um teste analítico teórico para conseguir a relação de dispersão numa direção geral, a partir da qual  $D(\omega)$  pode ser calculada por meio de um computador.

No modelo de Einstein considera-se que todos os osciladores possuem a mesma frequência e a energia para  $N$  osciladores dada por:

$$E = N \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}$$

e a capacidade calorífica por:

$$C = NkT \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (I.1.7)$$

A limitação do modelo de Einstein é que ondas elásticas num sólido não possuem a mesma frequência. O modelo de Einstein é usado normalmente quando se pretende obter uma aproximação para parte do espectro dos fônons, particularmente na contribuição dos fônons óticos.

No modelo de Debye considera-se o sólido como se fosse um meio contínuo ao invés de formado por átomos discretos. Num sólido real para frequências  $\omega$  maiores que uma certa frequência  $\omega_D$ ,  $D(\omega)=0$ . A aproximação de Debye consiste em aproximar  $D(\omega)$  de um sólido real, pela  $D(\omega)$  de um meio contínuo:

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad \text{se } \omega < \omega_D \quad \omega_D = (6\pi^2 v^3 N/V)^{1/3}$$

$$D(\omega) = 0 \quad \text{se } \omega > \omega_D$$

Assim a energia térmica estaria dada por :

$$E = \int_0^{\omega_D} 3 \left( \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \right) \left( \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right) d\omega \quad (\text{I.1.8})$$

onde consideramos a velocidade do som  $v$  independente da polarização, de modo que multiplicamos pelo fator 3.

A capacidade calorífica pode ser encontrada derivando-se I.1.8 em relação á temperatura. Então:

$$C = 9Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{I.1.9})$$

onde  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$  e  $\theta_D$  é a temperatura de Debye  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$

em baixas temperaturas onde  $T \ll \theta_D$  temos que :

$$C \approx \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

Esta é a aproximação  $T^3$  de Debye. Em baixas temperaturas a aproximação de Debye é muito boa, porque neste caso só modos de comprimento de onda muito longos são excitados. A energia dos modos com comprimento de onda mais curtos é muito elevada para ser populada a baixas temperaturas.

Deste modo a capacidade calorífica de elétrons + fônons , em baixa temperatura , é dada por :

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

### I.1.2 - Contribuição do Campo Cristalino.

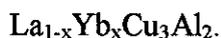
Muitos experimentos tem mostrado, ao longo de muitos anos que as propriedades térmicas e magnéticas macroscópicas de sistemas metálicos com terras raras, são significativamente influenciados pela interação entre o ion da terra rara e os ions da vizinhança<sup>[11]</sup>.

Se colocarmos um ion magnético numa rede cristalina, o (s) elétron (s) desemparelhados sofrerão o efeito de um campo elétrico gerado pelos íons da vizinhança. Esse campo elétrico é denominado campo cristalino (CC). Se o efeito do campo cristalino é maior que o acoplamento spin-órbita então o campo cristalino abre a degenerescência dos estados especificados por L e S ( $|LsL_zS_z\rangle$ ), (caso dos íons 3d) e, caso contrario, seu efeito é abrir a degenerescência do estado  $|LSJ_z\rangle$  (ions 4f).

A distribuição do conjunto de íons terras raras a uma dada temperatura e a variação da população dum estado determinado se descreve pela expressão de Boltzman. A mudança na população de varios estados de CC ocorre como resultado da variação de temperatura, o qual afeta as propriedades macroscópicas do sistema: Capacidade calorífica , Susceptibilidade etc. A existência de níveis de campo cristalino produz uma contribuição à capacidade calorífica , dada por :

$$C_{\infty} = \frac{dE}{dT} \quad \text{onde} \quad E = \frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (\text{I.1.10})$$

Para se ter uma medida quantitativa desta contribuição é necessário conhecer os níveis de energia de CC. Os cálculos teóricos dependem da simetria da rede cristalina. Centraremos nosso interesse no sistema hexagonal correspondente a simetria da serie de compostos estudada :



A ação do campo cristalino sobre o nível fundamental do íon da terra rara pode ser encontrada calculando-se o potencial electrostático dos íons vizinhos, usando o modelo de carga puntual:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_i \frac{q_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|}$$

que pode ser escrito em termos de coordenadas cartesianas ou esféricas.

Usando os operadores de Stevens o Hamiltoniano de interação pode ser escrito na forma geral:

$$H = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (\text{I.1.11})$$

onde  $B_n^m$  são parâmetros do CC e  $O_n^m$  : os operadores equivalentes de Stevens.

O Hamiltoniano anterior foi usado por Segal and Wallace <sup>[11]</sup>, para Calcular os níveis de energia, autofunções e momentos magnéticos para varios sistemas com simetria hexagonal. O qual foi expressado como:

$$H = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (\text{I.1.12})$$

O Hamiltoniano acima pode ser simplificado tendo em conta que para cristais com razão

axial ideal :  $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \approx 1.63$ , então  $\frac{B_6^0}{B_6^6} = \frac{8}{77}$ , assim I.1.7 pode ser simplificado a:

$$H = B_4^0 O_4^0 + B_6^0 \left( O_6^0 + \frac{77}{8} O_6^6 \right) \quad (\text{I.1.13})$$

Para facilitar os cálculos pode-se usar a forma:

$$H = W \left[ x_1 \frac{O_4}{F_4} + (1 - |x_1|) \frac{O_6}{F_6} \right]$$

onde:  $O_4 = O_4^0$  ,  $O_6 = O_6^0 + \frac{77}{8} \frac{O_6^6}{F_6}$   $F_4 = 60$  e  $F_6 = 1260$  para o Yb J=7/2

e o parâmetro  $x_1$  mostra a importância relativa dos termos de quarta e sexta ordem.

Aplicando o Hamiltoniano I.1.8 para o Yb (j =5/2), podemos obter um esquema de níveis com 4 dubletos cujas autofunções são<sup>[11]</sup> :

$$|\Gamma_7\rangle = \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|\Gamma_8\rangle = a_5 \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle + a_7 \left| \pm \frac{7}{2} \right\rangle$$

$$|\Gamma_9\rangle = \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle$$

$$|\Gamma_8\rangle = a_7 \left| \mp \frac{7}{2} \right\rangle - a_5 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle$$

onde os coeficientes  $a_{ij}$  dependem do parâmetro  $x_1$ . Na figura I.3 mostramos o esquema de níveis para o Yb em função do parâmetro  $x_1$ .

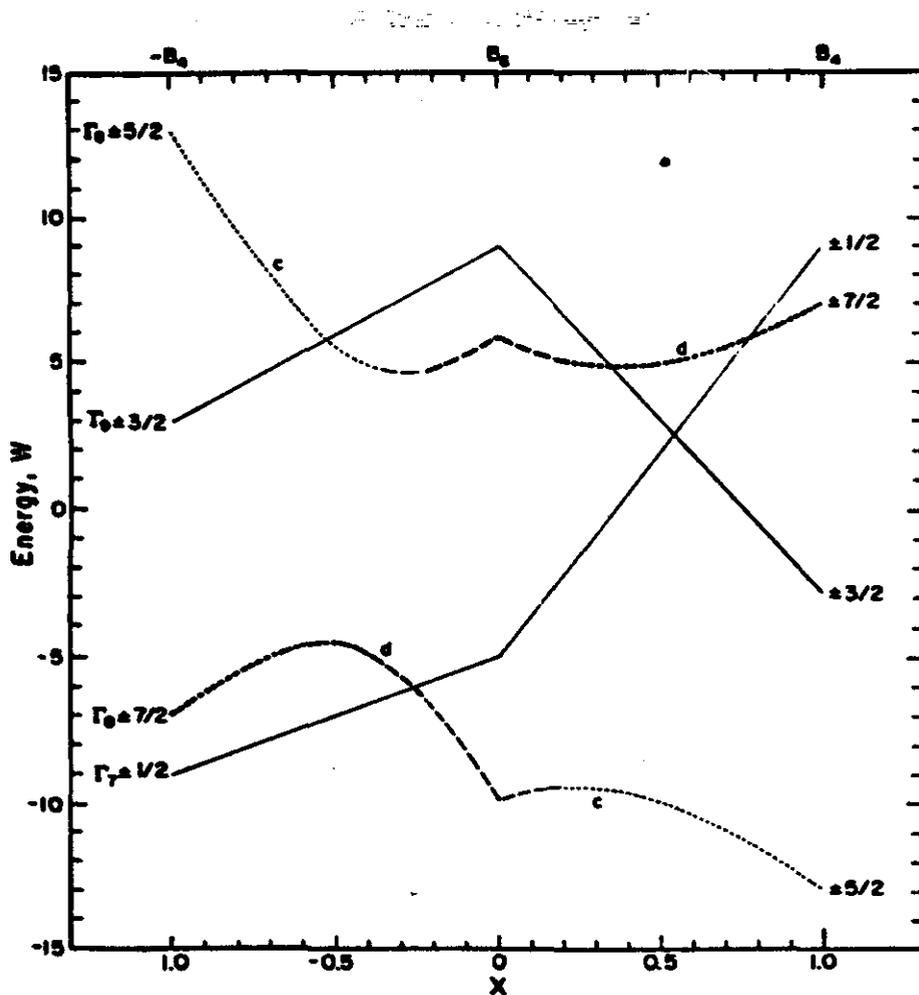


Figura I.2- Esquema de níveis para o Yb com  $j = 7/2$ .

E. Bauer e P. Bonville num estudo realizado no composto  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$  por espectroscopia Mossbauer<sup>[12]</sup>, levaram em conta a interação hiperfina quadrupolar dada pelo hamiltoniano:

$$H_Q = \left\{ \alpha_Q^{latt} + \alpha_Q^{4f}(T) \right\} \left[ I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right] \quad (\text{I.1.14})$$

onde :

$\alpha_Q^{latt}$  é o termo independente da temperatura devido ao gradiente de campo elétrico

criado pelas cargas da rede no sítio do núcleo.

$\alpha_Q^{4f}(T) = B_Q Q_z(T)$  é o termo dependente da temperatura devido á distorção do nível 4f.

I - Spin nuclear,  $B_Q$ - constante hiperfina  $\approx 0.276 \text{ mms}^{-1}$  para o  $^{170}\text{Yb}^{3+}$ .

Eles encontraram que a autofunção do estado fundamental,  $|\psi_{EF}\rangle$  é dada por:

$$|\psi_{EF}\rangle = 0.99 \left| \pm \frac{7}{2} \right\rangle \pm 0.14 \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle$$

Pelo que de acordo a estes resultados de Bauer e Bonville teríamos um dubleto no estado fundamental do CC. Em resumo temos que a ação do campo cristalino sobre o íon magnético provoca o desdobramento de níveis de energia com uma contribuição no calor específico. Os resultados experimentais que mostraremos a seguir estão em boa concordância com o hamiltoniano de campo cristalino descrito acima.

### 1.1.3- Contribuição de Kondo.

Ao considerarmos o íon magnético da terra rara na matriz metálica, devemos levar em conta a ação do campo cristalino, e também uma perturbação na carga local e spin dos elétrons de condução da matriz metálica. Existem correlações de natureza antiferromagnética entre o spin localizado da impureza magnética e o spin dos elétrons de condução. Este tipo de interação de “exchange” é a essência do **Efeito Kondo**<sup>[13]</sup>.

Existem uma diversidade de modelos para explicar o efeito Kondo, os quais podemos encontrar na literatura<sup>[14,15,16]</sup>. A existência de níveis de energia associados a esta interação dá uma contribuição ao calor específico.

Shotte K.D e Shotte U., utilizando o modelo do nível de ressonância<sup>[14]</sup>, calcularam propriedades termodinâmicas do problema de Kondo : Magnetização, susceptibilidade, entropia e calor específico.

Eles expressaram a energia livre como:

$$F = -k_B T \int_{-\infty}^{+\infty} n(\epsilon) \ln(1 + \exp(-\frac{\epsilon}{k_B T})) d\epsilon$$

onde  $n(\epsilon)$  é a densidade de estados com uma Lorentziana de largura  $\Delta = T_K$

$$n(\epsilon) = \frac{\Delta}{\pi(\epsilon^2 + \Delta^2)}$$

Incluindo o spin e considerando a presença de um campo magnético externo temos:

$$F_{2s+1} = -k_B T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta}{\pi(\varepsilon - g\mu_B H)^2 + \Delta^2} \ln\left(\sum_{-s}^s \exp(\varepsilon S / k_B T)\right)$$

Para o calor específico obtiveram para  $s=1/2$  e  $H=0$ :

$$C = -T \frac{\partial^2 F^i}{\partial T^2} = k_B \frac{\Delta}{\pi k_B T} \left(1 - \frac{\Delta}{2\pi k_B T} \psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\Delta}{2\pi k_B T}\right)\right) \quad (I.1.15)$$

Rajan V.T <sup>[16]</sup>, utilizou o modelo de Coqblin e Schrieffer, o qual descreve a impureza com momento total  $j$  difundida no metal, considerado no modelo do elétron livre e caracterizado pelo Hamiltoniano:

$$H_{CS} = \sum_{km} kc_{km}^+ c_{km} - 2J \sum_{km} \sum_{k'm'} c_{k'm'}^+ c_{km} a_m^+ a_m \quad (I.1.16)$$

onde  $-j < m < j$  ( $j$ - momento total) e  $J$  é a constante de acoplamento.

Na equação I.1.16, o primeiro termo descreve a energia cinética do elétron linearizada ao redor do nível de Fermi e o segundo termo descreve a interação entre os elétrons de condução e a impureza. Escrevendo a energia livre da impureza a uma temperatura e campo magnético arbitrário como:

$$F^i(T) = -k_B T \sum_{m=-j}^{m=j} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\varepsilon - m\mu H) \ln(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}) d\varepsilon + k_B T \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) \ln(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}) d\varepsilon$$

onde  $g(\varepsilon)$  é a densidade de estados de largura  $\Delta = T_K/2$  e que normalmente é adotada como sendo uma lorentziana.

Utilizando a relação termodinâmica entre o calor específico e a energia livre temos que :

$$C = -T \frac{\partial^2 F^i}{\partial T^2} \quad \text{ou}$$

$$C = 2jk_B \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\varepsilon) \left(\frac{\varepsilon}{2k_B T}\right)}{\cosh^2\left(\frac{\varepsilon}{2k_B T}\right)} d\varepsilon \quad (I.1.17)$$

## 1.2- Resistividade.

### 1.2.1- Contribuição elétron - fônon.

A propriedade característica de um metal é a sua condutividade elétrica. No metal puro, a contribuição mais importante é o espalhamento dos elétrons pelas vibrações da rede. A altas temperaturas, onde a quantização das ondas da rede é irrelevante, é esperado que o espalhamento seja proporcional à raiz quadrada da amplitude de flutuação dos íons, perto da posição de equilíbrio, tal que a resistividade fica:

$$\rho \sim T \quad \text{para } T > \theta_D \quad (I.2.1)$$

Temos que para temperaturas menores que a temperatura de Debye, a movimentação da rede pode ser caracterizada pelos fônons, e o espalhamento dos elétrons, através da interação elétron - fônon, na qual temos processos elementares tipo  $k+q \leftrightarrow k'$ . A baixas temperaturas as potencialidades de espalhamento dos elétrons são muito reduzidas. Devido à conservação do momento cristalino, e  $q$  ser muito pequeno com respeito ao valor médio para os fônons a baixas temperaturas, o elétron só pode ser espalhado num pequeno ângulo. Isto reduz muito a resistividade elétrica, já que o espalhamento simples num pequeno ângulo não tem muita contribuição, e o número de modos de vibrações da rede que podem participar no espalhamento é muito reduzido, e neste caso a resistividade comporta-se como:

$$\rho \sim T^5 \quad \text{para } T < \theta_D \quad (I.2.2)$$

A resistividade elétrica devido às impurezas e imperfeições da rede tem uma seção de dispersão aproximadamente constante e é independente da temperatura.

Na teoria de Bloch <sup>[17]</sup>, a contribuição do espalhamento de elétrons pelas vibrações da rede tem como base o intercâmbio de energia e momento cristalino entre o elétron e o sistema de fônons pelos processos  $k + q \leftrightarrow k'$ . Estes processos afetam a distribuição de elétrons a qual pode ser caracterizada pela equação de Boltzman, e na qual se assume que existe uma função de distribuição  $f_k(r)$ , a qual é uma medida do número de portadores no estado  $k$  na vizinhança de  $r$ . A função  $f_k(r)$  pode mudar devido aos seguintes mecanismos:

- Difusão :  $\dot{f}_k \Big|_{dif} = -v_k \frac{\partial f_k}{\partial r}$

- Campos externos ( Elétricos e magnéticos):  $\dot{f}_k \Big|_{campo} = -\frac{e}{\hbar} \left( E + \frac{1}{c} v_k \times H \right) \frac{\partial f_k}{\partial k}$

- Espalhamento:  $\dot{f}_k \Big|_{espalh}$

A mudança total na função de distribuição:

$$\dot{f}_k = \dot{f}_k \Big|_{dif} + \dot{f}_k \Big|_{campo} + \dot{f}_k \Big|_{espalh}$$

No estado estacionário  $\dot{f}_k = 0$  e obtemos a equação de Boltzman na forma geral:

$$-v_k \frac{\mathcal{F}_k}{\partial t} - \frac{e}{\hbar} \left( E + \frac{1}{c} v_k \times H \right) \frac{\mathcal{F}_k}{\partial k} = -\dot{f}_k \Big|_{\text{espath}} \quad (\text{I.2.3})$$

Na forma linearizada e tendo em conta a razão de transição  $Z_k^{k'}$  temos a contribuição do espalhamento:

$$\dot{f}_k \Big|_{\text{espath}} = \int \left\{ (f_{k'} - f_{k'}^0) - (f_k - f_k^0) \right\} Z_k^{k'} dk' \quad \text{onde } f_k^0 \text{ - é a distribuição no equilíbrio}$$

e a equação linearizada de Boltzman, não tendo em conta o termo magnético fica:

$$-v_k \frac{\mathcal{F}_k^0}{\partial T} \nabla T - v_k e \frac{\mathcal{F}_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} E = \int \left\{ (f_{k'} - f_{k'}^0) - (f_k - f_k^0) \right\} Z_k^{k'} dk' \quad (\text{I.2.4})$$

A equação de Boltzman na forma canônica pode obter-se definindo uma nova função  $\Phi_k$ :

$$f_k \equiv f_k^0 - \Phi_k \frac{\mathcal{F}_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} \quad (\text{I.2.5})$$

Esta nova função é uma medida do afastamento do equilíbrio, e temos de I.1.2:

$$-v_k \frac{\mathcal{F}_k^0}{\partial T} \nabla T - v_k e \frac{\mathcal{F}_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} E = \frac{1}{k_B T} \int (\Phi_k - \Phi_{k'}) f_k^0 (1 - f_k^0) Z_k^{k'} dk'$$

A mudança da entropia devido ao espalhamento esta dada por:

$$\dot{S}_{\text{espath}} = \frac{1}{2k_B T^2} \iint \left\{ \Phi_k - \Phi_{k'} \right\}^2 P_k^{k'} dk dk' \quad (\text{I.2.6})$$

A entropia macroscópica produzida num circuito com corrente J através de uma resistividade  $\rho$  está dada por <sup>[17]</sup>:

$$\dot{S}_{\text{macr}} = \frac{\rho J^2}{T}$$

Tendo em conta que J pode ser calculado conhecendo  $f_k$  :  $J = \int e v_k f_k dk$  e utilizando I.2.3 e I.2.4 temos que:

$$\rho = \frac{\iint \left\{ \Phi_k - \Phi_{k'} \right\} P_k^{k'} dk dk'}{\left| \int e v_k \Phi_k \frac{\mathcal{F}_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} dk \right|^2} \quad (\text{I.2.7})$$

O cálculo da integral pode ser encontrado em referências <sup>[8]</sup>, como resultado obtemos o modelo de Bloch - Grüneisen para metais:

$$\rho_{\text{Bloch-Grun}} = \rho_0 + 4R\theta_D \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (\text{I.2.8})$$

onde  $\theta_D$  - Temperatura de Debye , R- constante Elétron-Fônon e  $\rho_0$  - Resistividade residual

A altas temperaturas a integral e proporcional a  $1/4(\theta/T)^4$ , e temos:

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

Este resultado era esperado de acordo com I.2.1.A baixas temperaturas a integral da equação I.2.8  $\approx 5! \zeta(5) = 124*4$ , pelo que temos:

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

resultado esperado em I.2.2.

Grüneisen mostrou que o modelo se ajusta bem a os dados experimentais e Meissner em 1935 ajustou os dados experimentais de resistividade de vários metais: Au, Na, Cu, Al e Ni a este modelo.

### 1.2.2- Contribuição de Kondo.

No tópico I.1.3 mencionamos que a impureza magnética influi no calor específico a través do efeito Kondo. Da mesma forma este efeito também contribui para à resistividade elétrica. Em baixas temperaturas a contribuição das vibrações da rede é muito pequena, de forma que o espalhamento com as impurezas converte-se no mecanismo dominante nesta região de temperaturas.

A manifestação do efeito da impureza magnética é conhecido dos anos 30, com a observação de um mínimo na resistividade em vários metais com impurezas de Fe<sup>[13]</sup>. A possível explicação pode ser dada com a observação experimental da correlação existente entre o termo de Curie-Weiss na susceptibilidade da impureza (momento local) , e a ocorrência do mínimo. Esta foi a motivação de Kondo em 1964 no cálculo de termos na conductividade usando o modelo s-d , o qual descreve o espalhamento dos elétrons de condução pela impureza, encontrando que a profundidade do mínimo é proporcional á concentração da impureza magnética  $c_{\text{imp}}$  , e que a resistividade está dada por:

$$\rho(T) = aT^5 + c_{\text{imp}}\rho_0 - c_{\text{imp}}\rho_1 \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right) \quad (\text{I.2.9})$$

onde o primeiro termo é a contribuição dos fônons, o segundo a resistividade residual e o terceiro a contribuição do espalhamento do spin com o momento local. A expressão anterior tem um mínimo a  $T_{min}$  dada por:

$$T_{min} = (\rho_1 / 5\alpha)^{1/5} c_{imp}^{1/5}$$

B.Cornut e B.Coqblin, estudaram a influencia do campo cristalino no efeito Kondo para ligas com impurezas de Yb e Ce<sup>[18]</sup>, partindo do modelo de Anderson com o hamiltoniano de exchange:

$$H = -\Gamma \sum_{k,k',m,m'} c_{k'm'}^+ c_{km} \left( c_m^+ c_{m'} - \frac{\delta_{mm'}}{2j+1} \sum_{m''} n_{m''} \right)$$

onde  $\Gamma$  é a integral de “exchange”:  $\Gamma = \frac{|V_{k_f}|^2 U}{E_o(E_o + U)}$  U- integral de Coulomb,  $V_{k_f}$  é o elemento matricial de mistura entre os elétrons 4f e de condução, e  $E_o$  a posição do nível 4f com respeito ao nível de Fermi.

Tendo em conta o campo cristalino escreveram o hamiltoniano da seguinte forma:

$$H = \sum_{k,m} \varepsilon_k n_{km} + \sum_m E_m n_m + \frac{1}{2} U \sum_{\substack{m,m' \\ (m \neq m')}} n_m n_{m'} + \sum_{k,m} (V_{k_f} c_{km}^+ c_m + V_{k_f}^* c_m^+ c_{km}) \quad (I.2.10)$$

onde  $E_m$  são as energias do campo cristalino.

Mostraram que a contribuição magnética à resistividade elétrica  $\rho_{mag}$  (T) é dada pela soma de um termo de “spin disorder”, que é independente da temperatura, e o termo de Kondo ( $-\ln(T)$ ), podendo ser escrita como :

$$\rho_{mag} = A \cdot J^2 \frac{\lambda_n^2 - 1}{\lambda_n(2j+1)} + 2 \cdot A \cdot J^3 n^2(E_F) \frac{\lambda_n^2 - 1}{2j+1} \cdot \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right) \quad (I.2.11)$$

onde,  $J (<0)$  é o parâmetro de troca entre os elétrons s-f,  $n(E_F)$  é a densidade de estados ao nível de Fermi,  $\lambda_n$  é a degenerescência efetiva do nível 4f ocupado e  $D$  é o parâmetro de “cut-off”.

Considerando que  $\rho_m$  é dado pela equação I.2.11, observamos que o aumento na resistividade residual reflete a variação do termo de “spin disorder” causado pelo aumento de  $J^2$ , enquanto o aumento na inclinação de  $\ln(T)$ , é consequência do aumento de  $|J^3 n^2(E_F)|$ .

A diferença da inclinação, na dependência da resistividade com  $-\ln(T)$  para baixas temperaturas em relação à de alta, é reflexo da mudança de  $\lambda_n$  causada pelo “splitting” de campo cristalino.

## CAPITULO II

# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### ***II.1-Preparação das amostras***

Para a realização deste estudo foi preparada a série de compostos  $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$ , com  $0 < x < 1$ , onde utilizamos La e Yb com 99,99%, Cu com 99,999% e Al com 99,999% de pureza. Amostras policristalinas foram preparadas por fusão em forno de arco, em atmosfera de argônio, sendo fundidas pelo menos três vezes a fim de proporcionar uma maior homogeneização. Uma segunda fusão foi feita no forno de radiofrequências para as amostras com alto conteúdo de Yb ( $x > 0.5$ ). Para a concentração  $x=1$  foram preparadas duas amostras ( $x=1$ ) e ( $x=1$ )<sup>\*</sup>. Devido à alta pressão de vapor do Yb, as amostras apresentam perda de massa devido à evaporação deste elemento e, por isto, colocou-se entre 15 e 20 % de excesso de Yb na primeira fusão no forno de arco. Para  $x > 0.5$  procuramos sempre manter um excesso de Yb (~ 5-10 %) devido às perdas pelo tratamento térmico. Após a fusão, as amostras foram seladas em tubo de quartzo, em atmosfera de argônio, e submetidas a um tratamento térmico a 700 °C por 14 dias. As amostras utilizadas para as medidas de resistividade elétrica e calor específico foram cortadas na forma de lâminas com serra de diamante, com dimensões tipicamente de 2x4x1 mm, sendo a superfície das mesmas lixadas antes do experimento para remover os óxidos.

### ***II.2- Caracterização das amostras***

#### ***II.2.1-Difração de raios-x***

Espectros de difração de raios-x foram obtidos usando um difratômetro Philips PW1730, com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  e um monocromador secundário de grafite. Os espectros foram obtidos em amostras na forma de pó, em temperatura ambiente.

Na figura 2.1, mostramos os difratogramas para as diferentes concentrações de Yb. As posições dos picos estão de acordo com as calculadas para o espectro de difração da estrutura

hexagonal tipo  $\text{CaCu}_5$ <sup>[7]</sup>, sendo que nenhuma outra fase foi observada para todas a série de amostras com  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0$

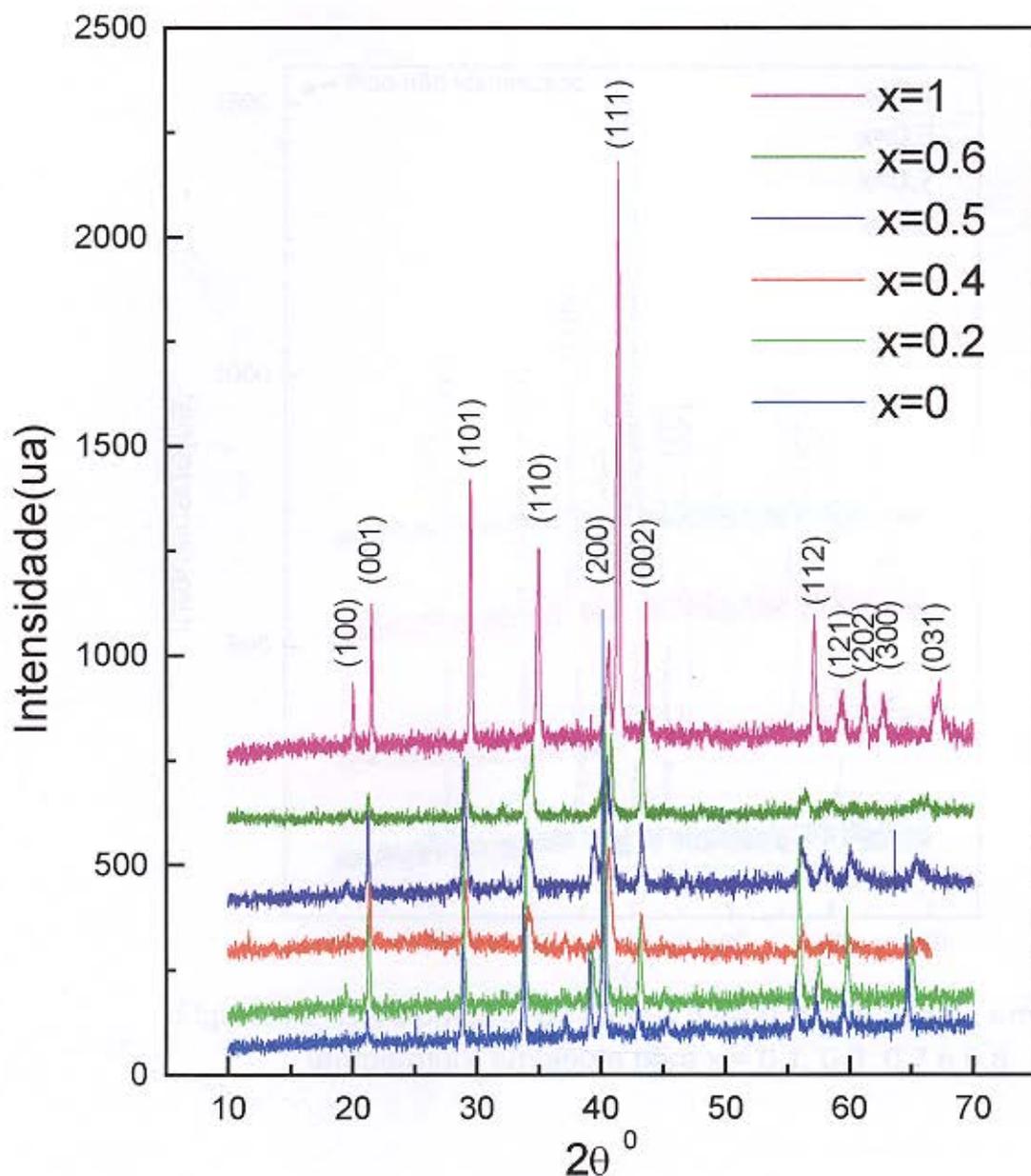


Figura II.1- Difratoograma de raios-x para  $(\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x)\text{Cu}_3\text{Al}_2$  em temperatura ambiente com  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0$ .

Para a série com  $x = 0.1, 0.3, 0.7$  e  $0.8$ , foi observado um pequeno pico, possivelmente proveniente de outra fase, em  $2\theta \approx 37^\circ$ , como mostramos na figura II.2., sendo em menor proporção que a fase principal.

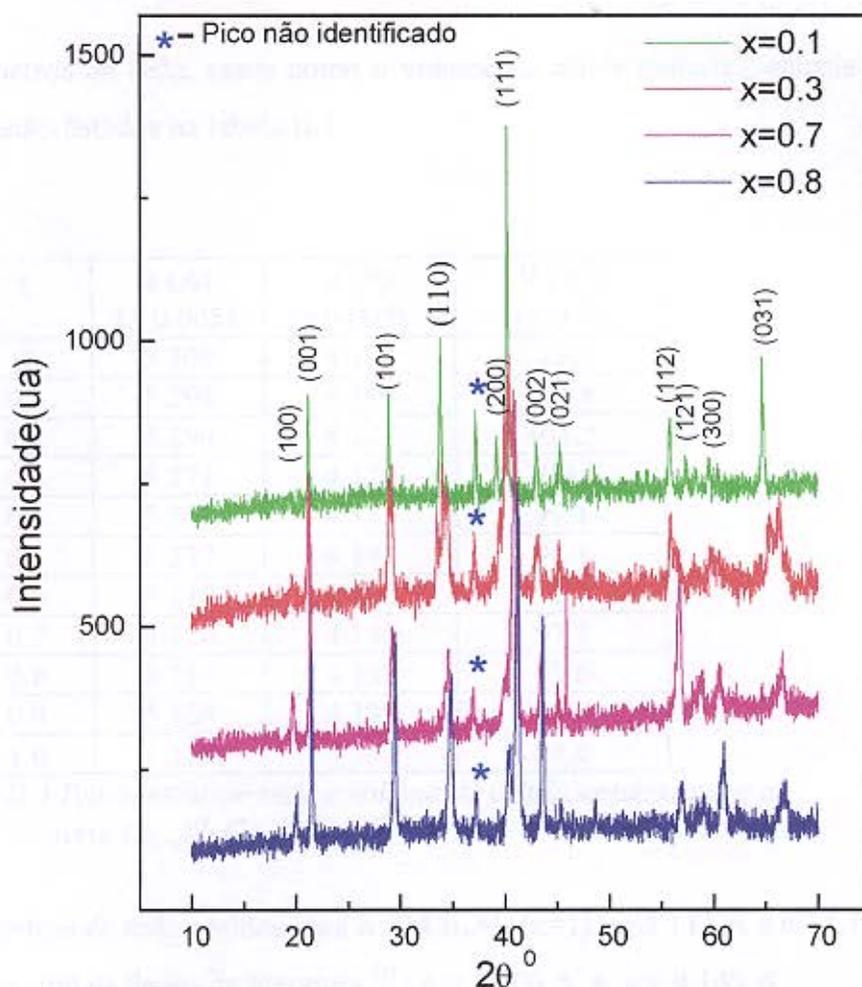


Figura II.2- Difratoograma de raios-x para  $(La_{1-x}Yb_x)Cu_3Al_2$  em temperatura ambiente para  $x = 0.1, 0.3, 0.7$  e  $0.8$

Para obter os parâmetros de rede da indexação dos picos de difração, bem como o volume da célula unitária, utilizamos a relação seguinte para um sistema Hexagonal<sup>[19]</sup>:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.2.1})$$

onde  $a$  e  $c$  são os parâmetros de rede,  $h, k, l$  - os índices de Miller e  $d$  - distancia entre os planos dada por:

$$d = \lambda / 2 \sin \theta$$

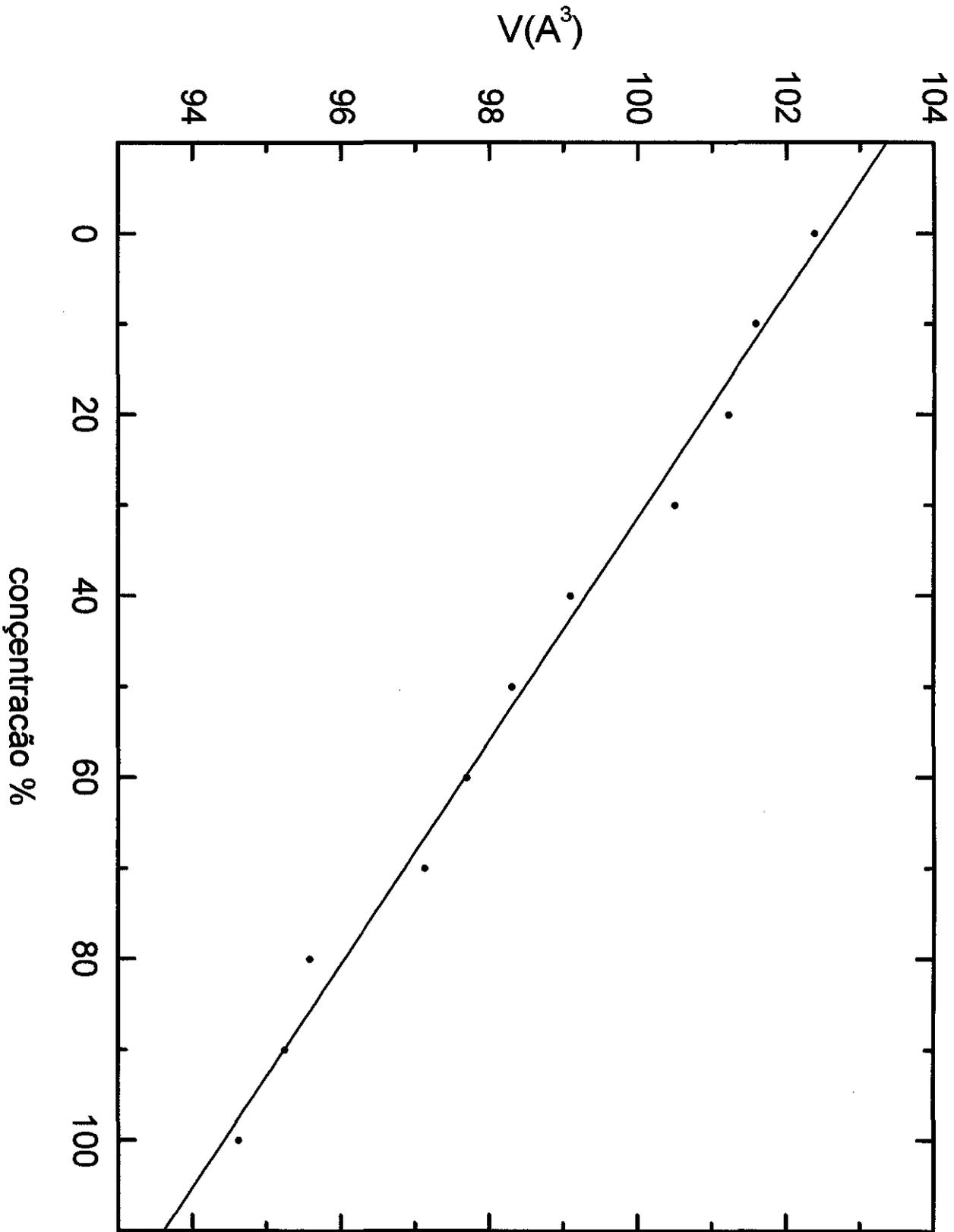
Os parâmetros de rede, assim como o volume da célula unitária, calculados a partir da equação II.2.1, estão listados na tabela II.1.

x	a (Å) (± 0.005)	c (Å) (± 0.005)	V (Å <sup>3</sup> ) (± 0.3)
0	5.309	4.195	102
0.1	5.294	4.186	101.6
0.2	5.290	4.177	101.2
0.3	5.271	4.177	100.5
0.4	5.249	4.153	99.1
0.5	5.232	4.147	98.3
0.6	5.210	4.156	97.7
0.7	5.180	4.180	97.1
0.8	5.167	4.132	95.6
0.9	5.154	4.139	95.2
1.0	5.112	4.147	94.6

*Tabela II.1. Parâmetros de rede e volume da célula unitária para a serie  $La_{1-x}Yb_xCu_3Al_2$ .*

Os parâmetros de rede obtidos para o  $YbCu_3Al_2$  ( $x=1$ ):  $a=5.112$  Å e  $c=4.147$  Å, estão em boa concordância com os dados da literatura<sup>[7]</sup>:  $a=5.106$  Å e  $c=4.146$  Å.

O comportamento de  $a$ ,  $c$  e do volume em função da concentração de Yb é mostrado na figura II.3, na qual podemos notar o decréscimo dos mesmos com o aumento da concentração de Yb. O volume da célula unitária decresce linearmente com a concentração segundo a relação  $V = 102.3 - 0.4x$ .



## II.2.2 - Análise metalográfica e microsonda eletrônica.

As amostras  $(x=1)$  e  $(x=1)^*$ , correspondentes ao composto  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$ , foram também analisadas por metalografia. Na primeira análise feita, ambas as amostras mostraram a existência de duas regiões com coloração diferente, o que poderia ser devido a duas fases diferentes. Contudo, uma análise posterior mostrou que as duas regiões correspondiam, na verdade, a uma mesma fase com orientações cristalográficas diferentes. Portanto, concluiu-se que as amostras apresentavam uma fase, de acordo com o resultado já obtido pelo raios-x.

Foi ainda realizada uma análise por microsonda eletrônica nas duas amostras já mencionadas, que forneceu o seguinte resultado:

Elemento	$(x = 1)$ - % Atômico	$(x = 1)^*$ - % Atômico	% atômico esperado
Al	35.10	33.82	33.33
Cu	46.89	48.88	50.00
Yb	18.00	17.29	16.67

Da tabela temos que as duas amostras dentro duma margem de erro de 3 % Atômico, apresentam a estequiometria da fase desejada  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$  para uma relação Al:Cu:Yb (2:3:1). Os valores dados na tabela são valores médios medidos em vários pontos. A amostra  $(x = 1)$  apresentou em algumas regiões uma pequena porcentagem de excesso de Yb, 4 % a mais que o valor medio para a maior parte das regiões.

Como resultado da caracterização temos que, a substituição química provoca uma mudança no volume da célula unitária, devendo variar o produto  $Jn_f$  de acordo com <sup>[20]</sup>:

$$Jn_f = Jn_{f_{x=1}} \exp(-q(V - V_{x=1})/V_{x=1}) \quad (\text{II.2.2})$$

onde  $q$  é um parâmetro entre 6 -8. Substituindo esta dependência de  $Jn_f$  na expressão de  $T_K$  temos:

$$T_K = T_{k(x=1)} \exp \left\{ \frac{1 - \exp \left[ q \left( \frac{V - V_0}{V_0} \right) \right]}{Jn_{f_{x=1}}} \right\} \quad (\text{II.2.3})$$

Esperamos que esta mudança em  $T_k$  possa ser determinada pelo ajuste dos resultados experimentais obtidos a partir do calor específico, que será discutido no capítulo III.

## CAPITULO III

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### III.1-Calor específico.

As medidas de calor específico foram realizadas usando o método de relaxação térmica, descrito no apêndice. Na figura III.1.1 mostramos o calor específico em função da temperatura no intervalo de 1.5 a 12K, para algumas amostras da série.

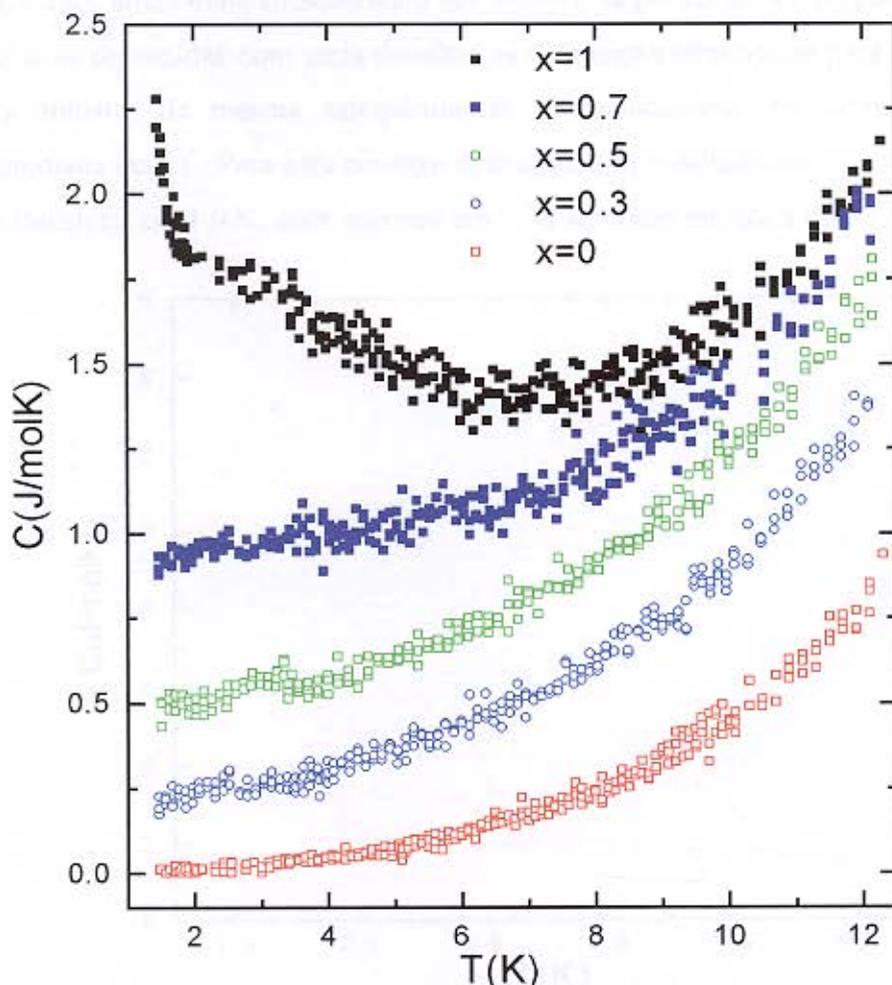


Figura III.1.1-Calor específico para varias amostras  $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$ .

Nesta figura observamos um aumento gradual do calor específico para a série indo de  $x=0$  a  $x=0.7$ . Para  $x=1$  temos um aumento brusco no calor específico ao redor de 2K, que é atribuído a

um ordenamento magnético (anti-ferromagnético) com o máximo do pico possivelmente abaixo de 1.5 K, o qual foi impossível observar já que o sistema utilizado só permitia medidas acima deste limite. No entanto, de acordo com dados da literatura<sup>[7]</sup>, o composto  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$  ( $x=1$ ) apresenta uma transição antiferromagnética com  $T_N= 1.9$  K e máximo do pico em 1.7 K. O resultado obtido acima para nossa amostra pode ser explicado pela presença de alguma impureza, ou por um pequeno desvio da estequiometria correta ou ainda, por tratamento térmico inadequado, o que faz com que a transição ( $T_N$ ) esteja em uma temperatura mais baixa. É importante salientar que a diferença observada em  $T_N$  é razoavelmente pequena (estimamos entre 0.2 e 0.5K), ainda mais considerando que sempre há perdas de Yb na preparação da amostra. Com o objetivo de estudar com mais detalhes as diferenças observadas para o composto  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$ , outra amostra de mesma estequiometria (já mencionada no capítulo II) foi preparada e denominada ( $x=1$ )<sup>\*</sup>. Para esta amostra obtivemos um resultado um pouco diferente, apresentando uma transição em 1.9 K, com máximo em 1.78 K, como mostra a figura III.1.2 abaixo:

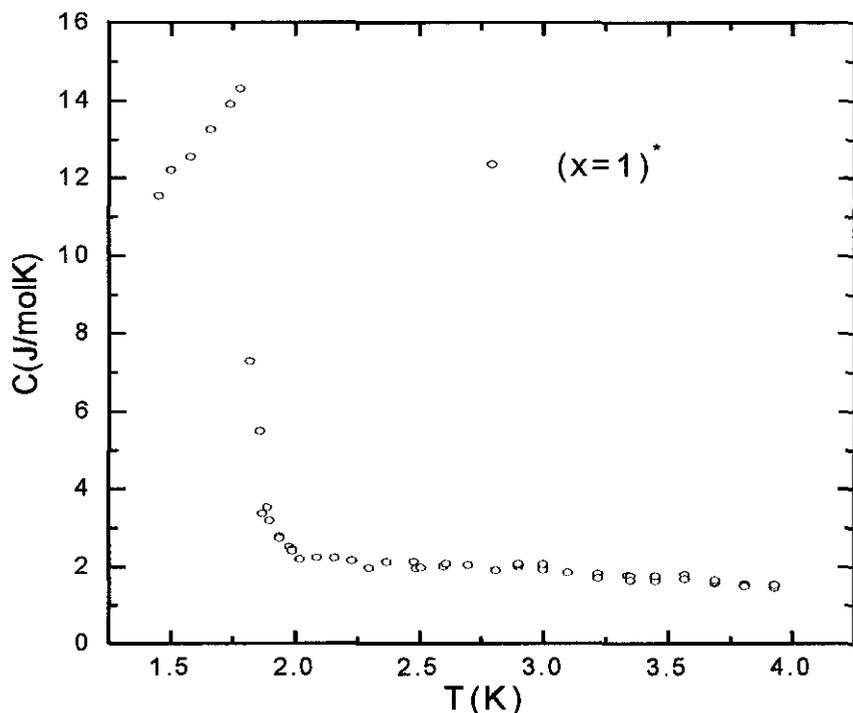
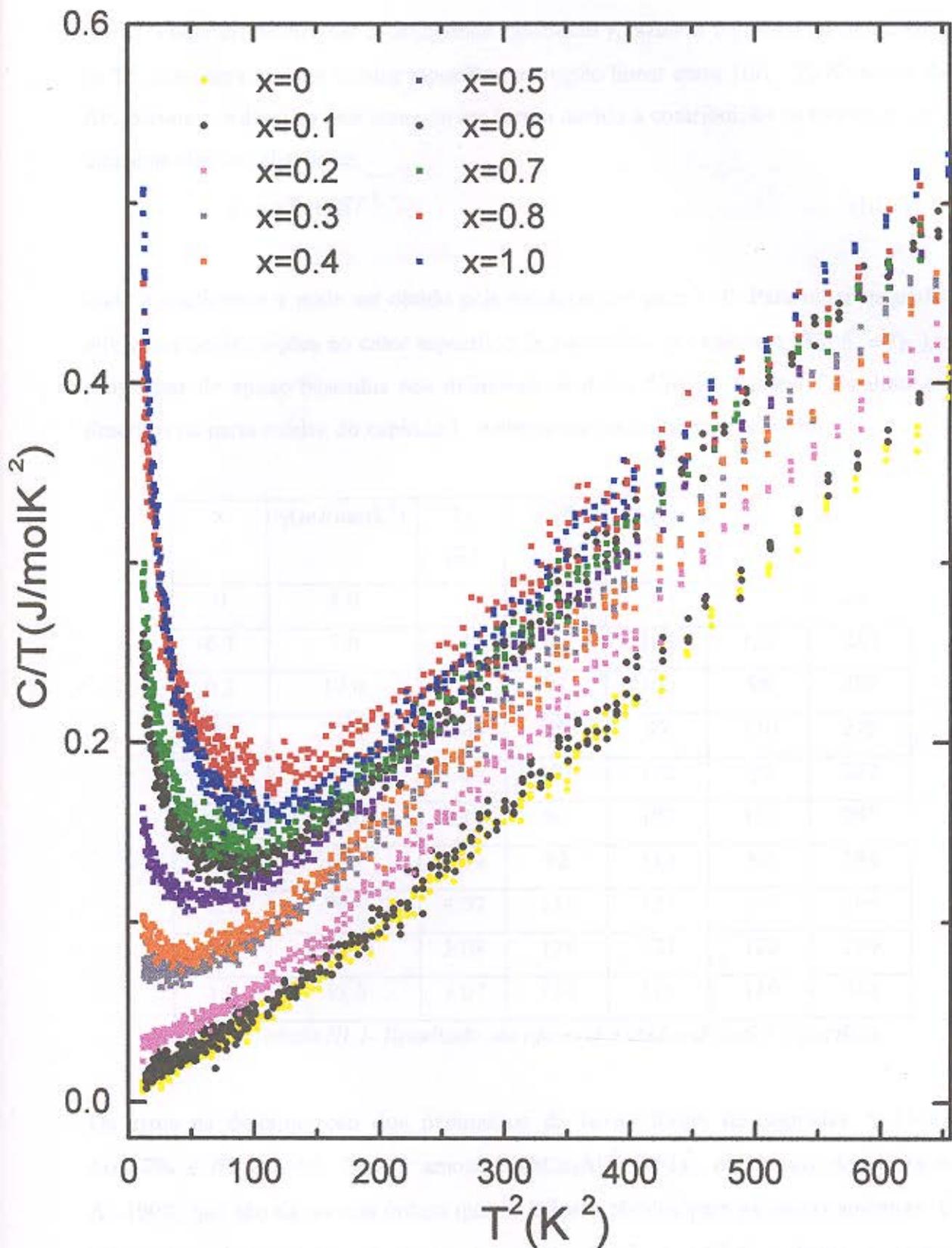


Figura III.1.2-Transição antiferromagnética no composto ( $x=1$ )<sup>\*</sup>

Este resultado também difere do reportado pela literatura<sup>[7]</sup> no que se refere ao  $\Delta C_{\text{mag}}$ . Bauer e outros<sup>[7]</sup> reportam um  $\Delta C_{\text{mag}}= 4.5$  J/molK, valor bem menor que o valor máximo esperado pela teoria,  $\Delta C_{\text{mag}}= 12.5$  J/molK, para um dubleto no estado fundamental. A diferença

(diminuição) no  $\Delta C_{\text{mag}}$  com respeito ao valor teórico é devida ao efeito Kondo que reduz o ordenamento magnético e muda a relação  $T_K/T_N$ . A determinação do  $T_K$  no trabalho anterior<sup>[7]</sup>, utiliza o diagrama proposto por Besnus e outros que relaciona a razão  $T_K/T_N$  e o  $\Delta C_{\text{mag}}$  na transição<sup>[21]</sup>. Usando este modelo, Bauer et al<sup>[7]</sup> acharam  $T_K \approx 2.6$  K, tendo a contribuição de Kondo máxima em  $T_{\text{max}}^c \approx 0.45T_K$ , onde  $T_K$  é definido pelo modelo de Shotte e Shotte<sup>[14]</sup>. Vale ressaltar que todos os nossos resultados para  $T_K$  se referem à definição dada por Rajan<sup>[16]</sup>, e que é duas vezes o valor de Shotte e Shotte<sup>[14]</sup>. Mais adiante discutimos os resultados para a amostra  $(x=1)^*$ , incluindo a obtenção do  $T_K$  a partir do ajuste dos dados do calor específico.

A contribuição Kondo ao calor específico é evidente no gráfico de  $c/T$  vs.  $T^2$  mostrado na figura III.1.3, no qual observa-se que  $c/T$  aumenta significativamente para baixas temperaturas à medida em que aumenta a concentração de Yb, desviando-se da linearidade esperada para um composto metálico.



Podemos determinar o coeficiente eletrônico  $\gamma$ , fazendo o gráfico da figura III.1.3 de  $C/T$  vs  $T^2$ , considerando que o calor específico na região linear entre 10K - 20 K (acima da transição AF, portanto) é descrito pela soma de um termo devido à contribuição de fônons e outro devido a uma contribuição eletrônica:

$$c = \gamma T + \beta T^3 \quad (\text{III.1})$$

onde o coeficiente  $\gamma$  pode ser obtido pela extrapolação para  $T=0$ . Para obter os parâmetros das diferentes contribuições ao calor específico já discutidos no capítulo I ( $\theta_D$ ,  $\Delta$  e  $T_K$ ), utilizamos programas de ajuste baseados nos diferentes modelos (Debye, Campo Cristalino e Rajan), já descritos na parte teórica do capítulo I, e obtivemos os seguintes resultados:

x	$\gamma(\text{mJ/molK}^2)$	$T_K$ (K)	$\Delta_1$ (K)	$\Delta_2$ (K)	$\Delta_3$ (K)	$\theta_D$ (K)
0	4.0	-	-	-	-	283
0.1	7.0	0.45	103	103	112	283
0.2	17.0	0.72	97	100	98	280
0.3	27.0	1.24	89	97	110	279
0.4	34.0	1.60	101	112	99	287
0.5	45.0	2.14	93	102	111	287
0.6	58.0	3.04	92	117	82	284
0.7	78.0	4.07	111	121	113	304
0.8	111.0	5.08	128	121	122	309
1.0	53.0	7.07	119	119	119	301

*Tabela III.1- Resultado do ajuste dos dados do calor específico.*

Os erros na determinação dos parâmetros da tabela foram os seguintes:  $\gamma \sim 15\%$ ,  $T_K \sim 10\%$ ,  $\Delta \theta_D \sim 7\%$  e  $\delta \Delta \sim 20\%$ . Para a amostra  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2^*$  ( $x=1$ )<sup>\*</sup>, obtivemos do ajuste  $\theta_D \approx 290\text{K}$ ,  $\Delta \sim 100\text{K}$ , que são da mesma ordem que os valores obtidos para as outras amostras. Contudo, a temperatura de Kondo obtida para esta amostra foi  $T_K \approx 3.0\text{K}$ . Se olharmos a tabela III.1 os valores de  $T_K$  apresentam a regularidade de aumentar com o a concentração de Yb (x), um valor

de 3K para a amostra de 100% de Yb, se afastaria completamente desta regularidade e não estaria compatível com o modelo de Lavagna para a variação de  $T_K$  com o volume, comparação a ser feita mais adiante. É necessário destacar que o valor de  $T_K$  no caso da amostra de 100% ( $x=1$ ) pode ser afetado pela proximidade da temperatura de transição  $T_N$  com a temperatura de Kondo  $T_K$ , além das variáveis decorrentes de pequenas variações estequiométricas, impurezas etc. A própria determinação de  $T_K$  é em si, um desafio considerável. No caso deste sistema o campo cristalino apresenta contribuição para o calor específico a partir de 10K e pequenas variações no mesmo acarretarão em mudanças na determinação de  $T_K$ .

O resultado do ajuste para o composto  $x=1$  é mostrado na figura III.1.4, na qual observamos as diferentes contribuições ao calor específico.

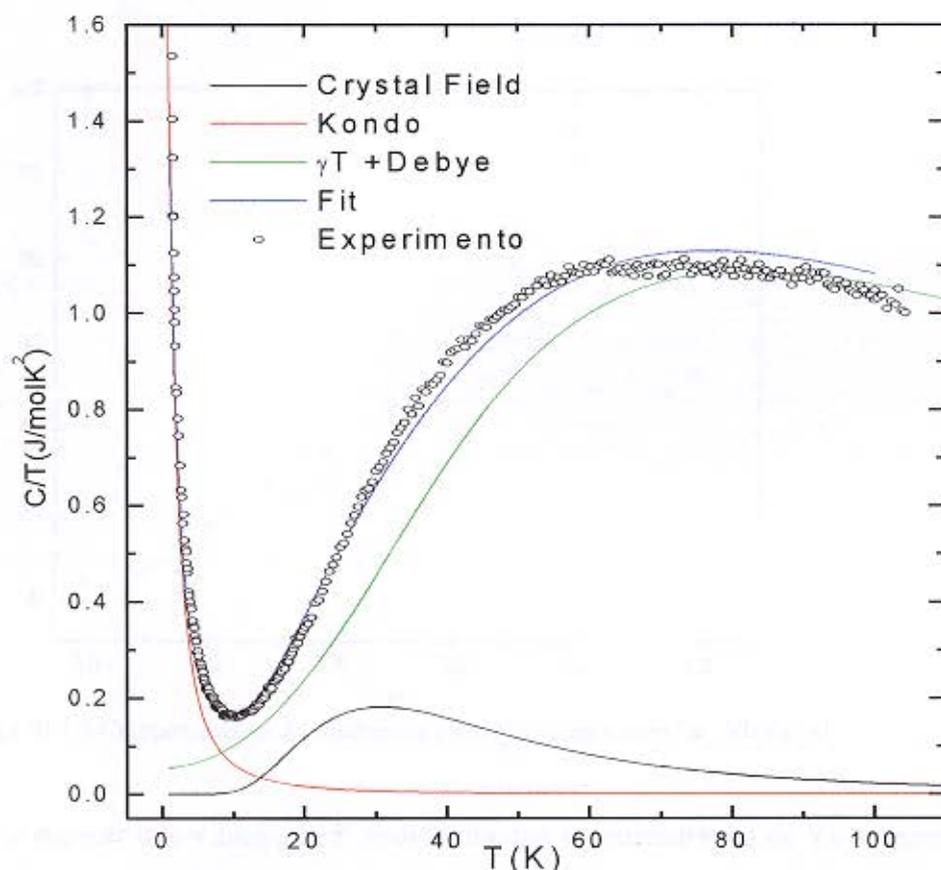


Figura III.1.4-Resultado do ajuste no composto  $x=1$ , com as diferentes contribuições.

Vemos que o ajuste reproduz razoavelmente bem os dados experimentais. Para o campo cristalino, que comentamos no capítulo I, adotamos um sistema de 4 dubletos para o  $\text{Yb}^{3+}$ . Nosso melhor ajuste foi para essa configuração, com o primeiro nível excitado separado em aproximadamente 100K, o que está em boa concordância com os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer para o composto  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$ <sup>[12]</sup>.

A temperatura de Debye para toda a série de amostras é praticamente a mesma, sendo da ordem de  $290 \pm 20\text{K}$ . Isto está de acordo com que a simetria não é alterada pela substituição química, resultado este confirmado pela análise dos difratogramas de raios-x.

Dos resultados da tabela III.1 podemos obter, por exemplo, o comportamento do Coeficiente de Sommerfeld  $\gamma$ , o qual mostramos na figura III.1.5:

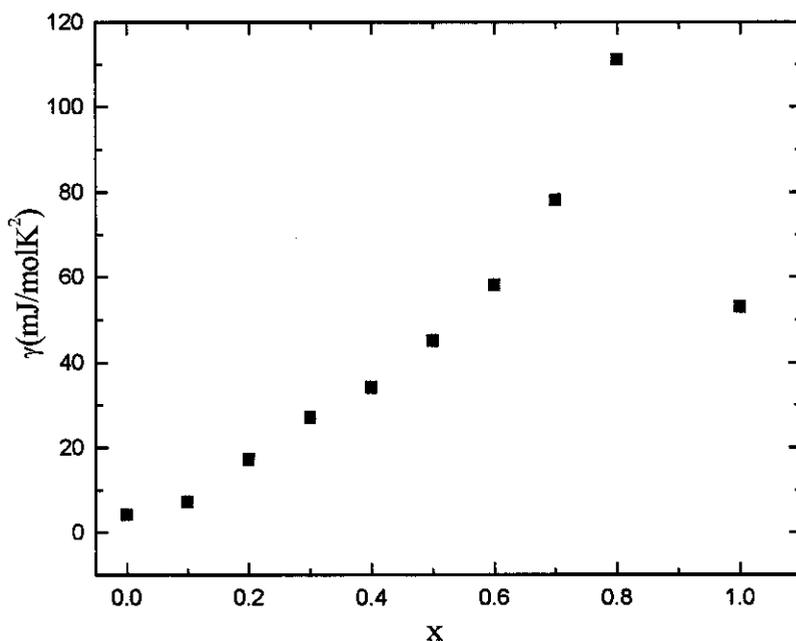


Figura III.1.5-Comportamento do coeficiente eletrônico para a serie  $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$

É de se esperar que  $\gamma$  aumente à medida em que a concentração de Yb aumenta, já que há uma contração do volume. De fato, o aumento de  $\gamma$  observado entre  $x = 0$  e  $x = 0.8$  é devido ao aumento da contribuição do efeito Kondo, mas, a seguir,  $\gamma$  diminui entre  $x = 0.8$  e  $x = 1$ . Esta queda é resultado do ordenamento magnético que aparece nesta região de concentração.

A temperatura de Kondo depende do produto  $Jn_f$  como  $T_K \propto e^{(-1/Jn_f)}$  de forma que se soubermos como  $Jn_f$  varia com o volume, poderemos determinar a variação de  $T_K$  com a

concentração de Yb. Usando o resultado obtido por Lavagna para a variação de  $Jn_f$  com o volume,

$$Jn_f = Jn_{f_{x=1}} \exp(-q(V - V_{x=1})/V_{x=1})$$

podemos calcular:

$$T_K = T_{k(x=1)} \exp \left\{ \frac{1 - \exp \left[ q \left( \frac{V - V_0}{V_0} \right) \right]}{Jn_{f_{x=1}}} \right\}$$

onde  $q$  é um parâmetro usualmente com valores entre 6 e 8 e  $V_0$  é o volume da célula unitária para  $x=1$ . Dos resultados da tabela podemos concluir que a temperatura de Kondo obtida dos dados de calor específico cresce com o aumento da concentração de Yb, o que está de acordo com o esperado. Fazendo uma simulação usando a expressão acima com  $q=8$ ,  $Jn_{f_{x=1}} = 0.32$ ; e ainda, utilizando o volume determinado por raios-x, obtemos uma boa concordância com os resultados para a temperatura de Kondo, conforme mostramos na fig. III.1.7:

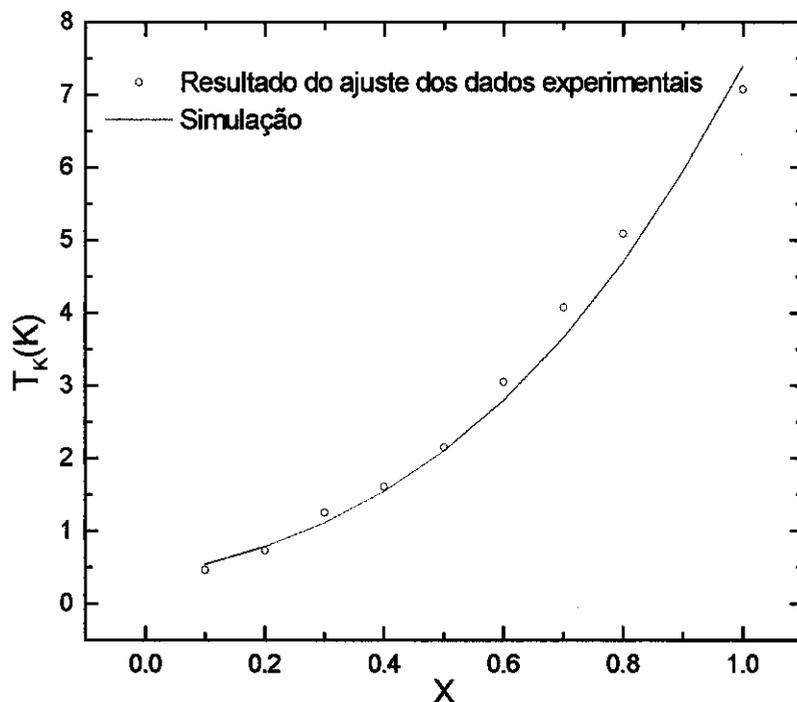


Figura III.1.7-Comparação entre os valores da temperatura de Kondo obtidos do ajuste dos dados experimentais e a simulação

Este resultado mostra que o modelo é uma boa aproximação para descrever os dados experimentais. As medidas de raios-x e o comportamento de  $T_K$ , obtido das medidas de calor específico, confirmam que, utilizando a substituição química, podemos promover mudanças no volume da célula unitária e influir nas propriedades macroscópicas como o calor específico. Na seção seguinte veremos como a substituição química influencia a propriedade de transporte resistividade.

### III.2-Resistividade.

As medidas de resistividade foram feitas pelo método das quatro pontas descrito no apêndice, no intervalo de temperatura entre 1.5K e 300K. Os resultados das medidas para alguns compostos são apresentados no gráfico seguinte:

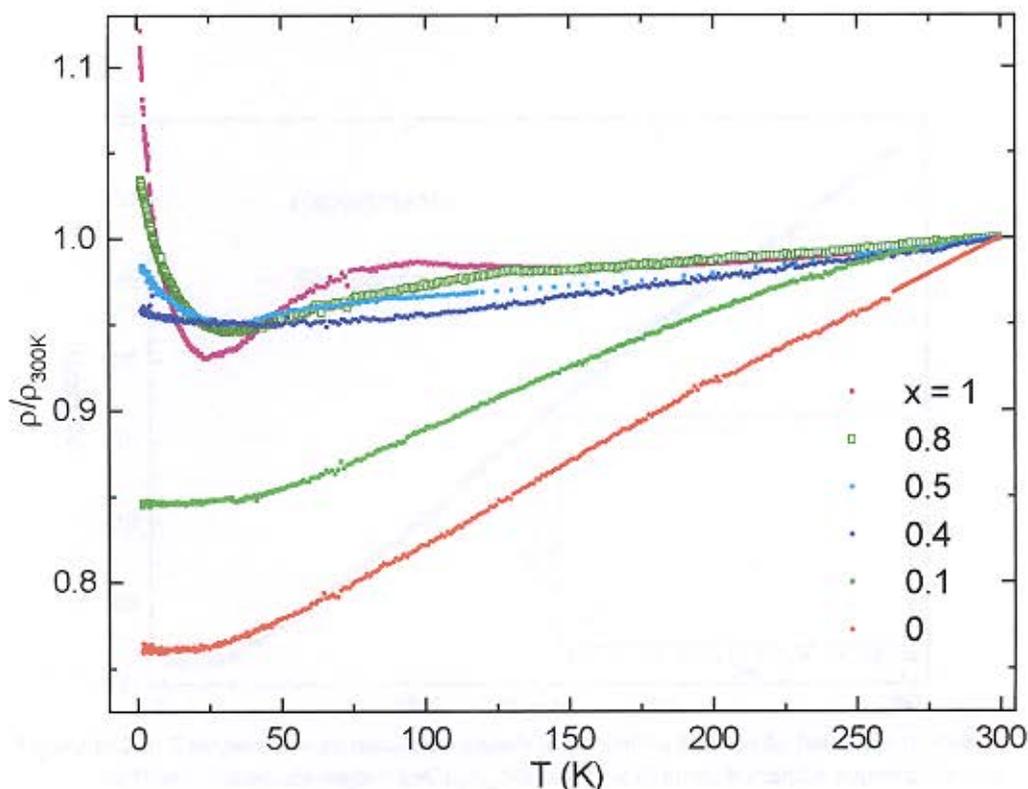


Figura III.2.1-Resistividade vs Temperatura para varias amostras  $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$ , na forma normalizada.

Uma vez que as amostras são muito quebradiças, aparecem sempre trincas internas que impossibilitam uma medida absoluta da resistividade. Por este motivo, foi necessário normalizar a resistividade em 300K. A figura mostra um mínimo acima de 20K, característico do efeito Kondo, que pode ser observado para  $0.4 \leq x \leq 1$ , e que é bastante pronunciado em alta concentração. Os resultados para  $x=1$  estão de acordo com a literatura e mostram ainda, de forma não tão clara neste gráfico, a presença de um segundo mínimo na região de alta temperatura. Comparando os dados da figura III.2.1 para as diferentes amostras podemos observar que o tamanho do mínimo de baixa temperatura diminui ao reduzirmos a concentração da impureza<sup>[13]</sup>

magnética (Yb), até atingir o comportamento metálico correspondente ao composto  $\text{LaCu}_3\text{Al}_2$  ( $x=0$ ).

A resistividade de  $\text{LaCu}_3\text{Al}_2$  pode ser bem descrita pelo modelo de Bloch-Grüneisen equação I.2.18 (Cap I), apresentando também uma transição supercondutora em 1.7K aproximadamente. Fazendo uma simulação com  $R=0.11\mu\Omega\text{cm}$  - constante elétron fônon e  $\theta_D \approx 250\text{K}$  com o modelo de Bloch-Grüneisen, temos o resultado mostrado na figura III.2.2:

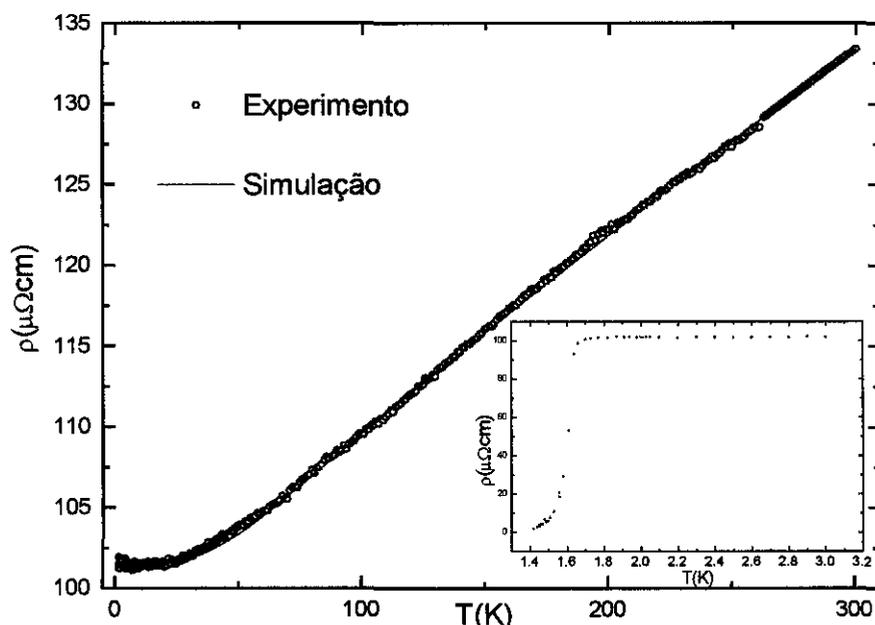


Figura III.2.2- Comparação do resultado experimental com a simulação feita pelo modelo de Bloch-Grüneisen para o  $\text{LaCu}_3\text{Al}_2$ . No inset mostramos transição supercondutora em 1.7K.

Podemos analisar os resultados experimentais em alta temperatura  $T > 100\text{K}$ , para a série de amostras com  $x > 0.5$ , considerando os mecanismos de espalhamento mais importantes, obtendo :

$$\rho = \rho_0 + \rho_{ph} + \rho_{mag} \quad (\text{III.2.1})$$

onde  $\rho_0$  é o espalhamento dos elétrons de condução com as imperfeições da rede,  $\rho_{ph}$  a contribuição devido à interação dos elétrons de condução com os fônons termicamente excitados e  $\rho_{mag}$  é a contribuição do espalhamento com os momentos magnéticos. Pelo modelo de Cornut e Coqblin<sup>[18]</sup>,  $\rho_{mag}$  é dada por:

$$\rho_{mag} = \rho_{s-d} - C_f \ln T$$

onde  $\rho_{s-d}$  é o termo de "Spin-disorder" e  $C_f \sim n_f^2 |J|^3$ .

Os ajustes com a equação III.2.1 estão em boa concordância com os dados experimentais na região de alta temperatura e, como exemplo, mostramos a seguir o ajuste para o composto com  $x=1$ .

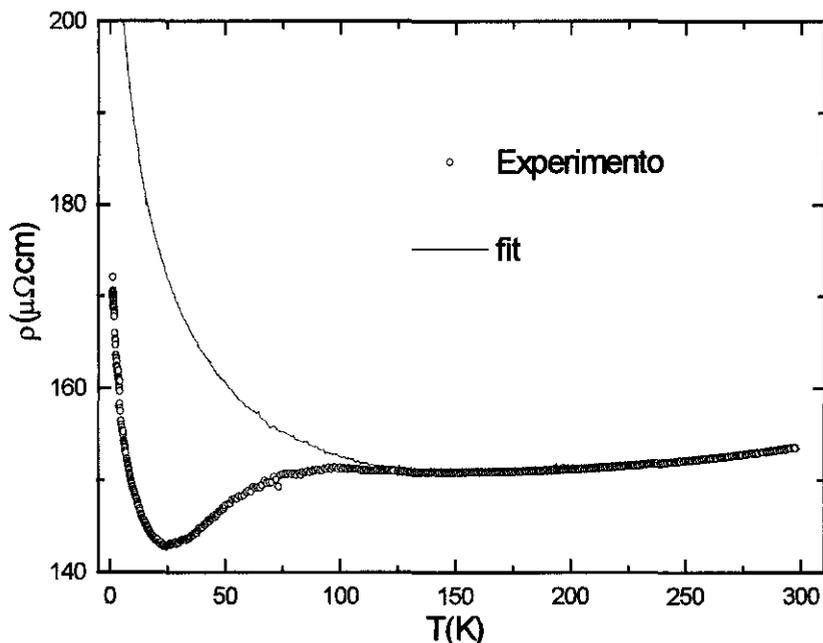


Figura III.2.3 - Ajuste dos dados experimentais de alta temperatura no composto  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$  ( $x=1$ ), usando a equação III.2.1.

O resultado do ajuste na série para  $x > 0.5$  é mostrado na tabela seguinte (III.2.1):

$\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$	$\rho_{s-d}$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$C_f$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )
$x=1$	134	19.7
$x=0.8$	221	16.7
$x=0.7$	192	15.7
$x=0.6$	199	13.6
$x=0.5$	232	12.3

Tabela III.2.1-Resultado do ajuste na série com  $x > 0.5$  ( $T > 100\text{K}$ )

O termo de Spin-disorder é muito difícil de ser analisado devido à incerteza de sua determinação, como consequência da impossibilidade de determinar o valor absoluto da

resistividade. A constante  $C_f$ , ao contrário, cresce com o aumento da concentração de Yb (x), o que mostra que o produto  $n_f^2 |J|^3$  aumenta com x.

Para obter informação sobre a contribuição magnética para a resistividade, eliminamos da resistividade total a contribuição elétron-fônon. Na prática, o que se faz é subtrair a resistividade do composto isoestrutural  $\text{LaCu}_3\text{Al}_2$ , ou seja :

$$\rho_{mag} = \rho_{total} - \rho_{\text{LaCu}_3\text{Al}_2}$$

O resultado para o composto  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$  (x=1) é mostrado na figura abaixo:

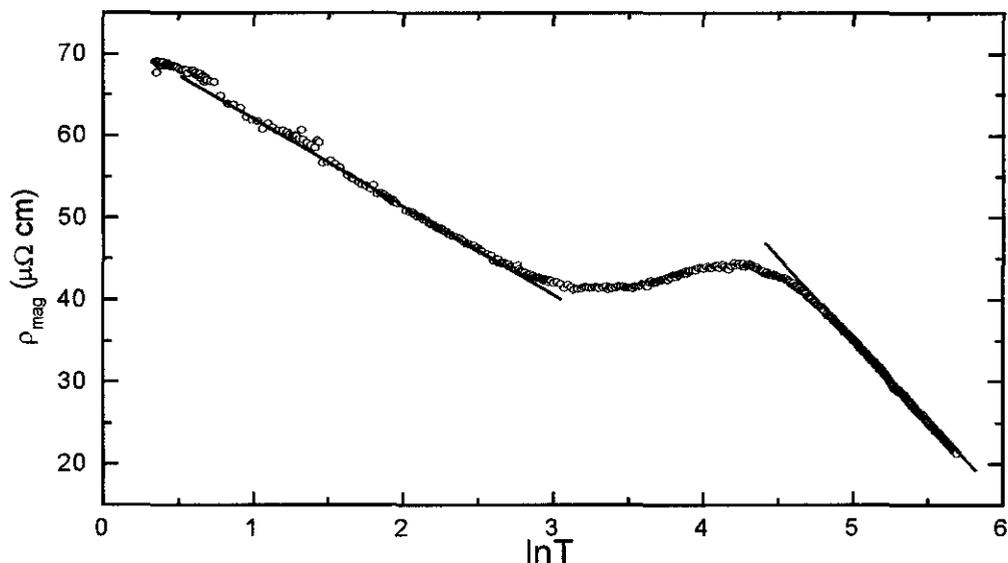


Figura III.2.4- Resistividade magnética vs ln T para o  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$

Todas as amostras da série com  $x > 0.5$ , apresentam este comportamento logarítmico, o qual é bem conhecido e é resultado da interação entre os elétrons de condução e os momentos localizados. Os elétrons podem ter espalhamentos adicionais pelos momentos magnéticos, causados pela população térmica dos diferentes níveis de campo cristalino. Cornut e Coqblin<sup>[18]</sup> mostraram que o comportamento logarítmico devido ao efeito Kondo se verifica tanto para temperaturas muito acima quanto para muito abaixo da energia do campo cristalino, de forma que surge um máximo em  $\rho_{mag}(T)$ , cuja temperatura caracteriza a separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, devida ao campo cristalino.

Na figura III.2.4 mostramos que a temperatura do máximo encontra-se na região 80-100K, o que corresponde a uma separação de campo cristalino da ordem de 100K, resultado este já obtido por intermédio das medidas de calor específico. A razão Q das inclinações no gráfico de

$\rho_{mag}$  vs  $\ln T$  reflete a degenerescência dos estados abertos pelo campo cristalino. Seguindo o modelo de Cornut e Coqblin<sup>[18]</sup> temos que a razão achada para  $x=1.0$  (e também para  $x=0.8$ ) é:

$$Q_{experimental} = \frac{\delta_{altaTemp}}{\delta_{baixaTemp}} \approx 2.0$$

O qual é muito próximo ao valor calculado para um quarteto no estado fundamental e um dubleto no primeiro nível excitado de acordo com:

$$Q_{teorico} = \frac{\delta_{ATemp}}{\delta_{BTemp}} = \frac{\lambda_n^2 - 1}{\lambda_m^2 - 1} = \frac{6^2 - 1}{4^2 - 1} = 2.3$$

sendo  $\lambda_m$  e  $\lambda_n$  as degenerescências do nível fundamental e excitado, respectivamente.

De acordo com dados da literatura, Bauer e et al<sup>[7]</sup> obtiveram um valor maior para  $Q_{exp}$  sendo da ordem de 3.95 o qual indica um quarteto para o estado fundamental com um quarteto no primeiro nível excitado ( $Q_{teorico} = 4.2$ ). Na realidade, esta situação não é prevista pelo diagrama de níveis do campo cristalino para o  $Yb^{3+}$  (figura I.2 - capítulo I)

Considerando as possíveis degenerescências para o estado fundamental e primeiro excitado temos as seguintes possibilidades para os valores de Q:

Degenerescência do estado fundamental	Degenerescência do primeiro estado excitado (100K)	Q
2	2	5
2	4 ( 2 +2 )	11.6
2	( 4+2) (2+2+2)	21
4 (2+2)	(2+2) 4	4.2
4 (2+2)	2	2.3

Tabela III.2.2-Razão das inclinações Q para diferentes configurações do campo cristalino.

Os resultados experimentais da resistividade seriam em principio compatíveis com um quarteto (ou dois dubletos muito próximos) para o estado fundamental. No entanto, estes resultados não concordam com os resultados obtidos pelas medidas de calor específico e os experimentos por Mössbauer<sup>[12]</sup>, com um dubleto no estado fundamental.

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nos capítulos anteriores apresentamos e discutimos os resultados obtidos para a série de compostos  $\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cu}_3\text{Al}_2$ . A análise destes resultados nos permite tirar algumas conclusões sobre o efeito da diluição magnética por La no composto  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$ , dentre as quais podemos destacar:

- a análise dos resultados de raios x mostra que a substituição química não altera a simetria hexagonal apresentada para toda a série;
- há um aumento do volume da célula unitária na medida em que é aumentada a concentração de La;
- a partir dos dados de calor específico temos que o Campo Cristalino comporta-se de maneira praticamente independente da concentração de Yb, e que o esquema de níveis de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  é formado por um dubleto no estado fundamental e outro dubleto excitado com uma separação de aproximadamente 100 K, o que está de acordo com o resultado obtido por espectroscopia Mossbauer<sup>[12]</sup>. O ajuste dos dados de calor específico com uma contribuição para uma configuração do campo cristalino com seu primeiro nível excitado muito próxima do estado fundamental não foi possível;
- os valores obtidos para  $\gamma$  (coeficiente de Sommerfeld) aumentam quando x varia de x=0 a x=1, passando por um máximo em x=0.8. A diminuição observada entre x=0.8 e x=1 é atribuída ao ordenamento magnético que aparece no composto  $\text{YbCu}_3\text{Al}_2$ <sup>[7]</sup>;
- a temperatura de Kondo estimada para toda a série mostra um crescimento monotonico com o aumento da concentração de Yb, e seu comportamento mostra boa concordância com os cálculos utilizando os resultados de Lavagna et al<sup>[20]</sup>, que determinaram a variação do produto  $J_n T_K$  (e conseqüentemente  $T_K$ ) em função do volume da célula unitária;
- a temperatura de Debye mostra-se independente da concentração de Yb, com valores da ordem de  $290 \text{ K} \pm 20 \text{ K}$ , o que reflete que a simetria local não é alterada, resultado confirmado pelos raios x;
- as medidas de resistividade no composto  $\text{LaCu}_3\text{Al}_2$  mostram uma transição supercondutora em 1.7K e um comportamento metálico do sistema acima dela, que é descrito pelo modelo de Bloch- Grüneisen. O valor da temperatura de Debye obtido por este ajuste resultou menor que

aquele obtido pelos dados do calor específico. Em geral, a igualdade não é de esperar já que fônons longitudinais e transversais contribuem de modo diferente para a capacidade calorífica e para a resistividade<sup>[10]</sup>;

- para a série com  $x > 0.5$ , o ajuste dos dados da resistividade mostram um aumento do coeficiente do termo  $-\ln T$  ( $C_f \sim n_f^2 J^3$ ) para a região de alta temperatura com a concentração de Yb. Isto confirma que para o sistema estudado, as propriedades de transporte dependem da variação do produto  $Jn_f$  com o volume da célula unitária<sup>[20]</sup>. O termo independente de  $T$  (spin-disorder) da contribuição magnética não reflete nenhuma regularidade, devido à incerteza que temos no conhecimento do valor absoluto da resistividade;
- do gráfico de  $\rho_{\text{mag}}$  vs  $\ln T$ , temos uma razão entre a inclinação da reta obtida dos dados de alta temperatura com a inclinação obtida para a região de baixa temperatura, Razão  $\approx 2.0$ , o que é compatível para o valor que se obtém considerando degenerescência 4 (um quarteto) para o estado fundamental do campo cristalino e usando o modelo de Cornut e Coqblin<sup>[18]</sup>. Este mesmo resultado foi obtido por Bauer e outros nas medidas de resistividade<sup>[7]</sup>. No entanto, não está em acordo com os resultados do calor específico nem as medidas de Mossbauer<sup>[12]</sup>, as quais sugerem um dubleto como estado fundamental.

Como resultado deste trabalho mostramos que a substituição química é uma ferramenta muito útil no estudo de sistemas Kondo, pois permite promover mudanças de forma controlada no volume da célula unitária. Esta, por sua vez, promove alterações no produto  $Jn_f$  que altera, em consequência, as propriedades físicas do sistema estudado. Os resultados obtidos por este processo são importantes para a visualização geral dos estados do sistema, já que promove aumento do volume, no sentido inverso, portanto, do efeito obtido por aplicação de pressão externa.

## **- Perspectivas**

Como perspectivas de novos trabalhos, pretendemos realizar estudos similares em compostos “heavy fermions” de Yb como: YbCuAl , YbCuIn. Compostos de YbInCu são particularmente interessantes devido à observação de valência intermediária para o Yb<sup>[1,2]</sup>. Outros estudos no sistema Yb(In<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>)Cu<sub>4</sub><sup>[1]</sup> mostram uma evolução entre o regime observado em YbInCu<sub>4</sub> e o comportamento fermion-pesado de YbAgCu<sub>4</sub>. Pretendemos acompanhar esta transição como fizemos no estudo do sistema (La,Ce)Ni<sup>[26]</sup>, utilizando a ressonância magnética. Esperamos poder caracterizar esta transição de regime através dos parâmetros deslocamento de g e da razão de alargamento térmico da linha. Estes resultados serão confrontados com os resultados obtidos em estudo recente de ressonância do Gd em YbInCu<sub>4</sub><sup>[27]</sup>.

O composto UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> é um fermion-pesado bem conhecido. Ele apresenta uma transição magnética em T<sub>N</sub>=14K e uma transição supercondutora a T<sub>c</sub>=2K. Este material foi bastante estudado e tem sua estrutura magnética bem determinada. Ainda assim, permanece a questão de quão relacionadas estão as fases antiferromagnética e supercondutora. Na tentativa de compreender melhor a competição das fases magnética e supercondutora, serão realizados estudos com substituição química na tentativa de determinar a origem de cada uma das fases. Em nosso caso, poderemos utilizar UPd<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> , um composto similar, mas com estrutura um pouco diferente<sup>[1]</sup>. Os resultados mostram que este composto é um fermion-pesado, com  $\gamma=230\text{mJ/molK}^2$  e uma transição antiferro em 13K. Estes resultados são bastante similares a aqueles obtidos em UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> , exceto pela ausência da transição supercondutora. A ausência de supercondutividade em UPd<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> tem sido discutida em termos de efeitos de pressão e alterações na hibridização f-ec. Desta forma, será interessante estudar o efeito da substituição química nestes materiais.

# Apêndice

Como grande parte dos equipamentos utilizados neste trabalho foram construídos no laboratório de Metais e Ligas da UNICAMP, descrevemos sucintamente, neste capítulo as metodologias e os aparatos empregados nas medidas experimentais, visando mostrar seu funcionamento, precisão e limitações

## Resistividade elétrica

Para realizarmos as medidas de resistividade elétrica usamos o método de quatro-pontas (com corrente DC). Este método consiste em fazer passar pela amostra uma corrente de intensidade  $I$ , e medir a diferença de potencial ( $U$ ) entre dois pontos da amostra. Esta diferença de potencial, em um metal, é dada pela lei de Ohm:

$$\rho = \frac{AU}{lI} \quad (\text{A.1})$$

onde :

$l$ : distância entre os dois pontos entre os quais se mede  $U$ .

$A$  : área transversal da amostra, perpendicular à direção da corrente

$I$  : corrente elétrica

$\rho$  : resistividade elétrica do material.

As amostras usadas nestas medidas foram cortadas na forma de lâmina, usando uma serra de diamante (0,2mm), com espessura na ordem de 300 $\mu$ m, comprimento de 5-7mm e largura de 2-3mm. Os contatos foram feitos com fios de ouro (0,05mm) e a distância  $l$  da ordem de 0,1-0.2 cm.

A corrente utilizada nos experimentos foi de 4-20mA com estabilidade de 0,001mA, correspondendo a uma densidade de corrente entre 0,4 e 3A/cm<sup>2</sup>. A fonte de corrente foi construída no próprio laboratório e possui controle de liga/desliga via saída paralela do computador, possibilitando a automação do sistema. A tensão foi medida com um nanovoltímetro Keithley (modelo 182), cuja comunicação com o microcomputador é feita via interface GPIB.

Para medida e controle da temperatura usamos um controlador LakeShore modelo: DRC-91CA, para  $T \geq 2K$  foi usado um sensor carbon-glass (CGR 2000) com precisão de 0,01K. Para

$1,5 \leq T < 2K$  foi utilizado uma resistência de carvão calibrado através da medida de pressão de vapor do  $He^4$ . O suporte é envolto por um shield metálico onde enrolamos o heater feito com fio resistivo de Ni-Cr ( $25\Omega$ ). O sistema é então colocado em um Criostato de He líquido. Um esquema da montagem é mostrada na figura A-0

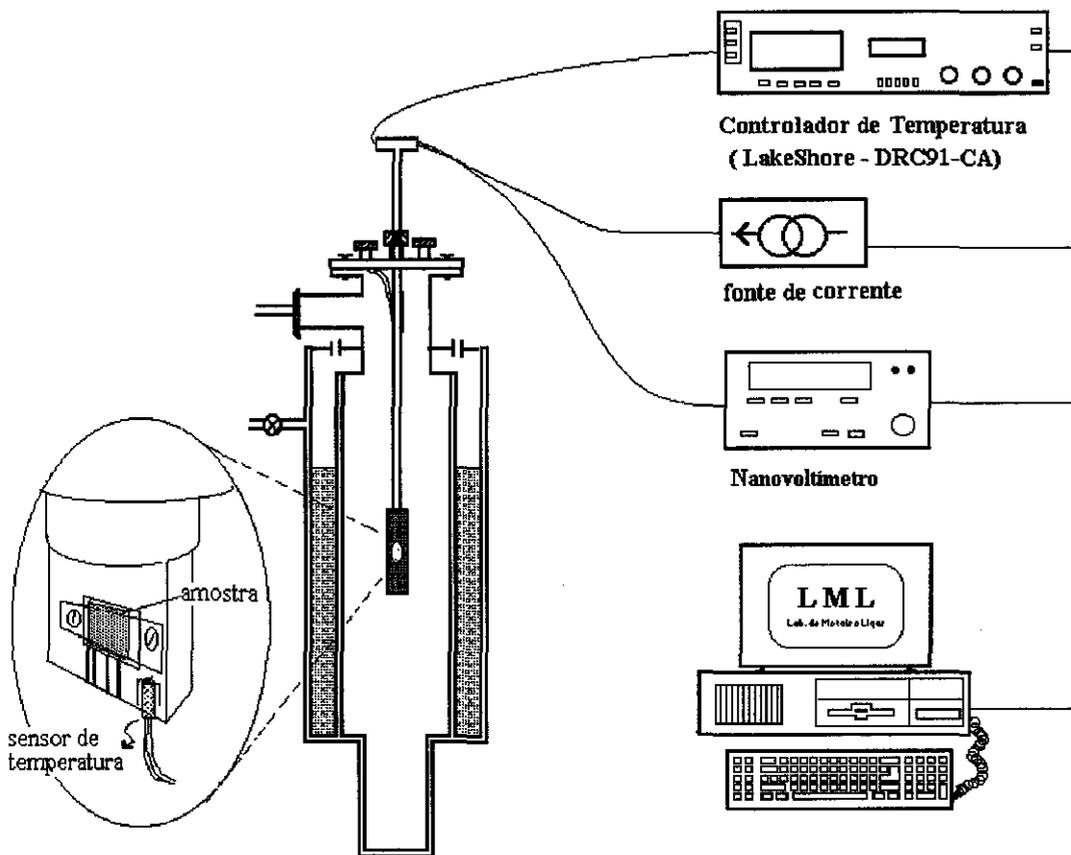


Figura A-0 - Diagrama do equipamento de medida de resistividade elétrica em função de temperatura

### - Calor Específico.

As medidas de calor específico foram realizadas em um calorímetro para pequenas amostras, usando o método de relaxação térmica. Este método consiste na análise da variação da temperatura da amostra em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor.

Supondo inicialmente que o sistema (substrato + amostra) está a uma temperatura  $T_0$ , ao aplicarmos o pulso de calor parte da energia será absorvida pelo sistema, aquecendo-o, de modo

que sua temperatura passa a ser  $T(t) > T_0$ . Devido à diferença de temperatura entre sistema e reservatório térmico, teremos uma condução de calor através dos vínculos térmicos existentes entre eles, como fios de sustentação e termopares. Assim teremos:

$$P = C \frac{d}{dt} \Delta T + k \Delta T \quad (A.2)$$

onde : P é a potência fornecida, C é a capacidade térmica total do sistema, k é a condutância térmica efetiva dos vínculos térmicos e  $\Delta T$  é a diferença de temperatura entre sistema e reservatório.

À medida que o substrato absorve energia,  $\Delta T$  aumenta e, conseqüentemente, maior é a quantidade de energia conduzida para o reservatório de calor. Após um tempo suficientemente longo, toda a energia fornecida ao substrato será conduzida pelos “links” térmicos e a temperatura do sistema ficará estável. Teremos então:

$$P = k \Delta T_{max} \quad (A.3)$$

Se nesse instante fazemos  $P = 0$ , os “links” térmicos conduzirão apenas a energia acumulada no sistema. Assim a temperatura T diminuirá gradativamente até  $T = T_0$ . Assim considerando  $\Delta T(0) = \Delta T_{máx}$  teremos :

$$\Delta T = \Delta T_{max} e^{-t/\tau} \quad (A.4)$$

onde  $\tau = C / k$ .

Conhecendo a potência P e medindo a diferença de temperatura máxima  $\Delta T_{máx}$ , obtemos a condutância térmica k (eq. 2.10) e, através de um ajuste do decaimento de  $\Delta T \times t$ , determinamos  $\tau$  e, conseqüentemente a capacidade térmica do sistema:

$$C = \tau k = \frac{\tau P}{\Delta T_{max}} \quad (A.5)$$

Conhecendo a capacidade térmica do substrato (sem amostra) em função da temperatura, podemos então determinar a capacidade térmica da amostra.

O calorímetro utilizado neste trabalho, foi desenvolvido no laboratório de Metais e Ligas (IFGW - Unicamp) e detalhes de sua construção e operação podem ser encontrados na referência [21]. Este calorímetro está otimizado para medidas em baixas temperaturas, entre 1,5 e 100K,

apresentando neste intervalo de temperatura uma precisão de 5% com repetibilidade de 2% no valor do calor específico.

Para testar o sistema utilizamos uma amostra de CePt a qual apresentou uma transição antiferromagnética em 6 K aproximadamente, o que esta de acordo com dados da literatura<sup>[23]</sup>.

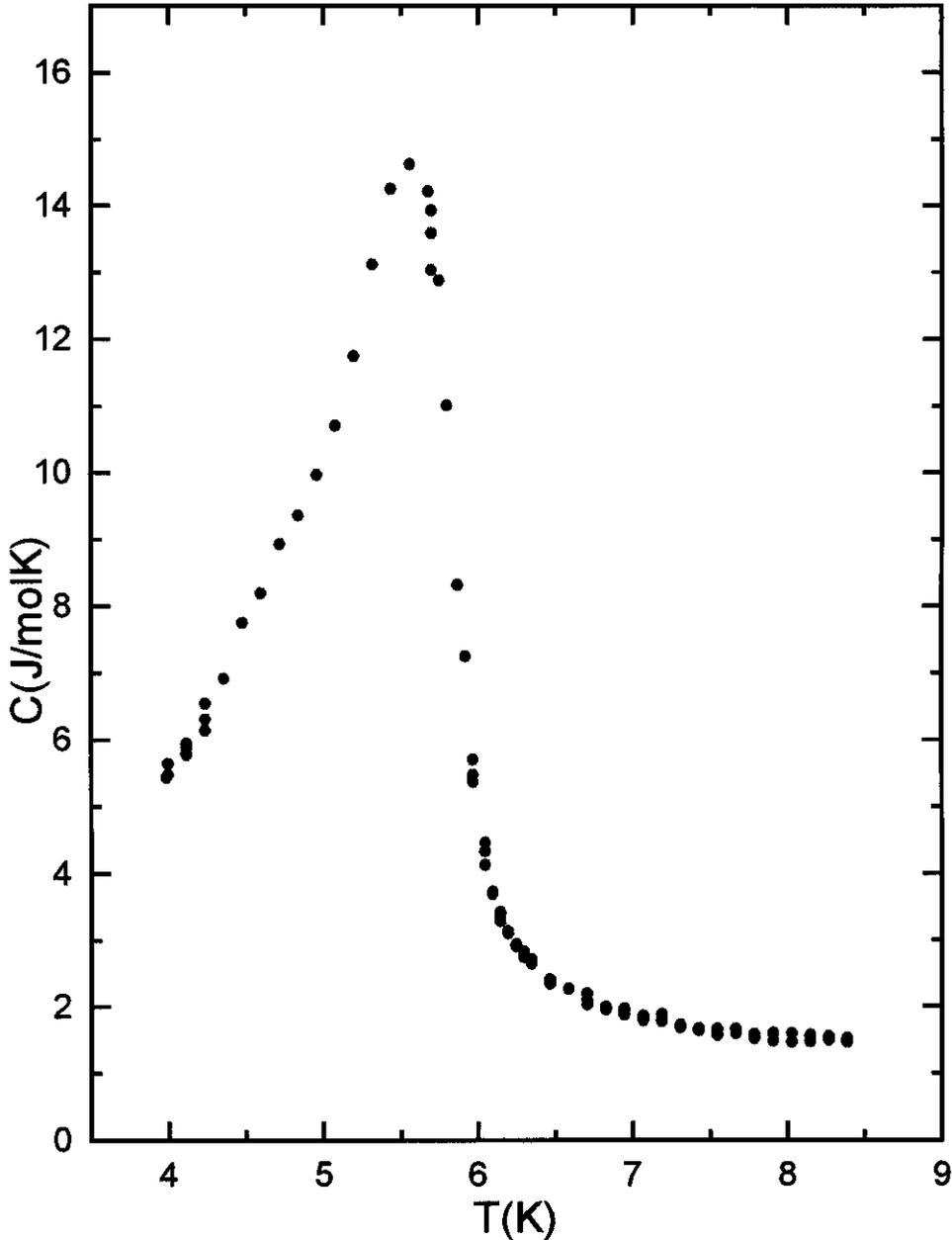


Figura A.1-Transição Antiferromagnética no CePt.  $T_N = 6.1$  K

A título de comparação mostramos o resultado obtido na literatura para a serie  $\text{CeNi}_x\text{Pt}_{1-x}$  com  $x=0$  ( $\text{CePt}$ )<sup>[23]</sup>.

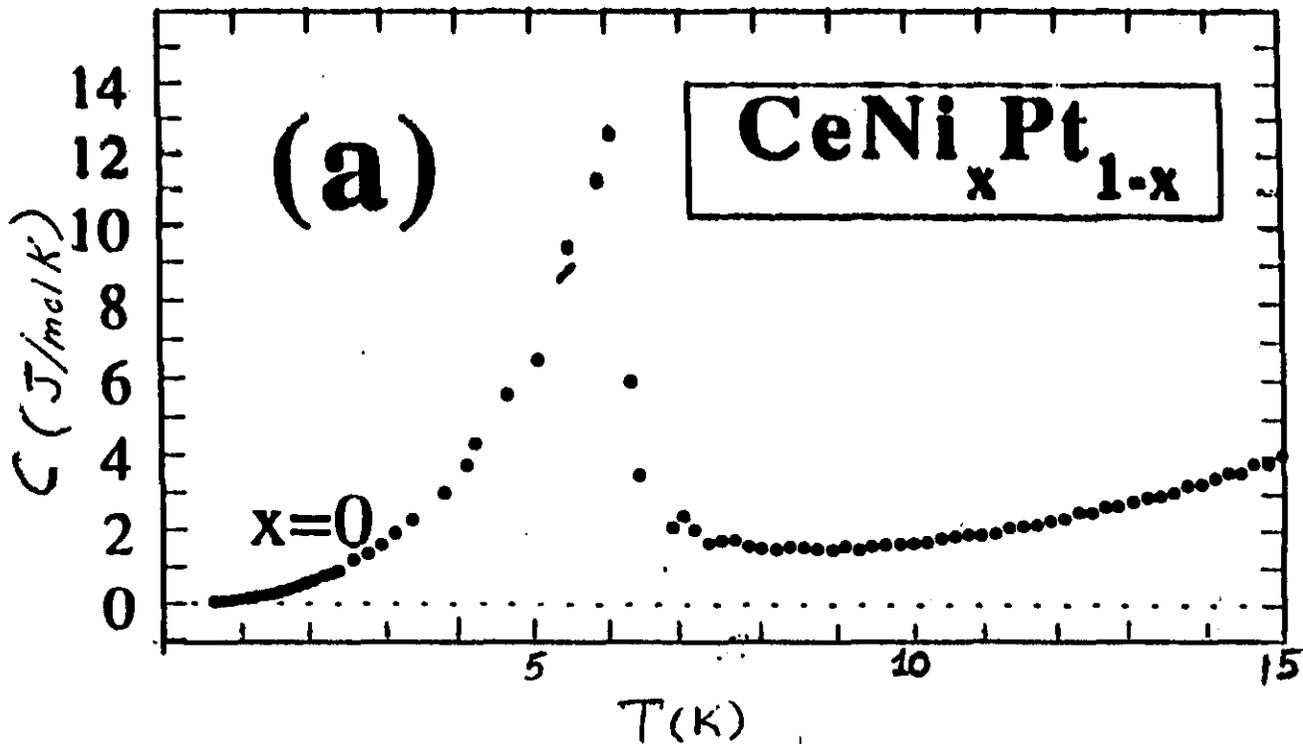


Fig A.1.1-Resultado obtido na literatura para a amostra  $\text{CePt}$  ( $x=0$ ).

Mostramos também, a continuação o resultado obtido em nosso laboratorio para uma amostra de  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  e dados da literatura<sup>[25]</sup> para comparação:

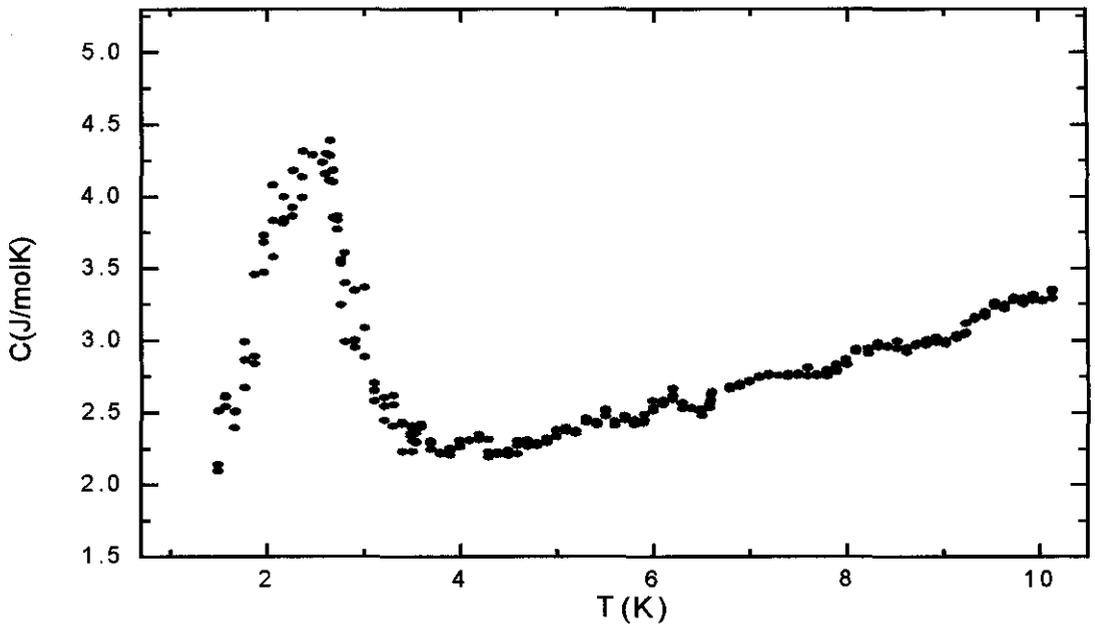


Figura A.2- transição antiferromagnética no  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$ , com  $T_N = 2.7 \text{ K}$

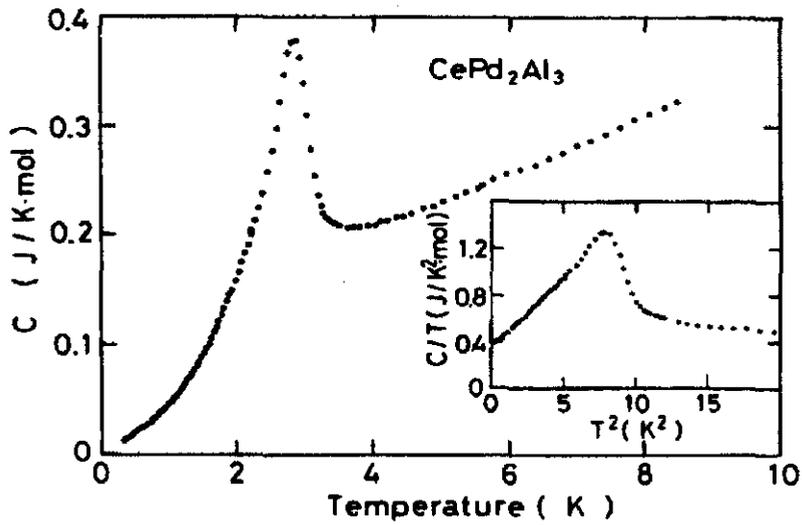


Fig A.2.1-Resultado obtido na referência <sup>[25]</sup>, para a amostra de  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$

Ao fazer a comparação das figuras A.2 e A.2.1 é necessário destacar um erro no gráfico da figura A.2.1 em  $C$  (J/molK) vs  $T$ , num fator 10 na escala, ou seja teríamos um intervalo (0- 4 J/molK), erro já corrigido no inset  $C/T$  vs  $T^2$ .

#### - Difração de Raios-x

Espectros de difração de raios-x foram obtidos usando um difratômetro Philips PW1730, do laboratório de difração de raios-x (IFGW- Unicamp), usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  com um monocromador secundário de grafite, em temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos em amostras na forma de lâminas ou de pó.

## REFERÊNCIAS

- 1-Ver por exemplo : *Physica B* 206 & 207 , 1995 , *Physica B* 223&224, 1996 e *Physica B* 230-232, 1997 (Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems - SCES'94, 95 e 96)
- M.A. Continentino, *Phys. Rev. B*, 57, 5966 (1998)
- J.R.Iglesias, C.Lacroix, B.Coqblin, *Phys. Rev.B*, 56, 11820(1997)
- 2-Uwatoko Y. et al, *Physica B* 206 & 207, 234, 1995
- 3- De Visser A. "Upt<sub>3</sub> heavy fermions and superconductivity" tese apresentada na Universidade de Amsterdam em 1986.
- 4- Stewart G.R. *Reviews of Modern Physics*, 56 (4) , 755, 1984
- 5- Doniach S., *Physica B* 91, 231, 1977
- 6- J. G. Sereni and J.P. Kapler, *J. Phys. : Cond. Matter* 6, 4771 (1994)
- 7- Bauer E, Hauser R, Gratz E, Gignoux D, Schmitt D and Sereni J, *J.Phys.Condensed Matter* 4,7829, (1992)
- 8-E.Bauer, R.Hauser, L.Keller, P.Fisher, OTovarelli, J.G.Sereni, J.Rieger and G.R.Stewart , *Phys.RevB*, 56,711(1997)
- 9- Reif F, "Fundamentals of Statistical and Termal Physics"McGraw-Hill.(1965)
- 10- Kittel C , "Introduction to Solid State Physics", Wiley&Sons, New York,(1966)
- 11- Segal .E, Wallace.W.E, *Journal of Solid State Chemistry*, 2, 347-365, (1970)
- 12- Bonville P, Bauer E, *J.Physics.Condensed.Matter* 8, 7797, (1996)
- 13- Hewson A.C, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*.Cambridge.(1993)
- 14- Shotte K.D, Shotte U, *Physics Letters* 55<sup>A</sup>,1 (1975)
- 15- Oliveira L.N, Wilkins J.W, *Physical Review Letters*. 47, 21 (1981)
- 16- Rajan, V.T. *Phys.Rev.Letters*.51,4.(1983)
- 17- Ziman J.M. "Electrons and Phonons", Oxford:Clarendon, (1960)
- 18- Cornut .B,Coqblin.B, *Physical Review B*.5,11.(1972)
- 19- Cullity
- 20- Lavagna M, Lacroix C, and Cryot M, *J.Phys.F:Met.Phys*.13,1007(1983)
- 21- Besnus M.J, Bragtha A, Hamdaoui N, and Meyer A, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*.104-107,1385(1992).
- 22- L.S.Azechi, R.F da Costa, A.N.Medina and F.C.G.Gandra.*Revista de Física Aplicada e Instrumentação* .10,2,(1995)
- 23- J.A.Blanco, M.de Podesta, J.I.Espeso, J.C.Gómez Sal,C.Lester, K.A.Mcewen, N.Patrikios and J.Rodriguez Fernandez .*Physical Rev B*, 49, 21,(1994)
- 24-H. Kitazawa, C. Schank, S. Thies, B. Seidel, C. Geibel, F. Steglich, *J. Phys Soc Japan* 61 , 1461 (1992)
- 25-S.A.M. Mentink, N.M. Bos, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky and J.A. Mydosh, *Physica B* 186-188, 497(1993)
- 26-A.N.Medina, F.C.G.Gandra, W.R.Azanha and L.P.Cardoso, *Journal .Phys. Condensed Matter*(submeted).
- 27- C.Rettori, S.B.Oseroff, D.Rao, P.G.Pagliuso, G.E.Barberis, J.Sarrao, Z.Fisk and M.Hundley. *Phys.Review B*.55, 2,(1997).