

Dissertação de Mestrado

**Estudo da resistividade sob altas pressões dos compostos
baseados em urânio: U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn**

Por

Jackeline Collave García

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro agosto do 2008

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos

À minha orientadora professora. Magda Fontes pelo apoio e dedicação na orientação deste trabalho em especial, pela paciência de ensinar-me no laboratório no momento em que eu mais precisei e sua amizade.

À profa. Elisa Baggio-Saitovitch por dar-me a oportunidade de trabalhar em seu grupo.

À Scheilesinha pela paciência em esclarecer minhas dúvidas na física do estado sólido até as preciosas contribuições na etapa final desta tese.

Aos companheiros de laboratório Eduardo, Mariella e Vanji pela parceria. Agradeço a Vanji pela ajuda constante durante a maior parte de minhas medições no laboratório.

Aos técnicos Henrique, Valmir e Ivanildo por manterem o laboratório funcionando.

Aos funcionários do CBPF, Vanda, Ronaldo e Miriam que sempre eu precisei me ajudarem.

A minha família pelo apoio constante que me brindaram durante tantos anos de estudo, pelo seu carinho e sobre todo por sua compreensão. Também agradeço a Yony que me forneceu estabilidade emocional e apoio para continuar estudando, me acompanho nos momentos mais difíceis deste trabalho.

Ao governo do Brasil, CAPES pelo apoio financeiro e ao CBPF pela oportunidade concedida para o desenvolvimento desta tese.

Resumo

Neste trabalho realizamos medidas de resistividade elétrica AC em função da temperatura (1,5K até 300K) ($\rho(T)$) e sob pressão hidrostática (P) até 36kbar em amostras monocristalinas de U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn . As amostras foram gentilmente cedidas pelo professor. Manoel Leite de Almeida, Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN), Sacavém, Portugal. O objetivo deste trabalho é investigar os efeitos da pressão nas propriedades fundamentais desses compostos.

Estes compostos intermetálicos, pertencentes à família U_2T_2Sn (T=Rh, Ru, Ni, Co ou Fe), cristalizam-se na estrutura tetragonal do tipo U_3Si_2 , que consiste de dois planos alternados, um de átomos de U somente e o outro de átomos T e Sn. Os compostos desta família tornaram-se alvo de intensa pesquisa, visto que eles exibem diversos comportamentos interessantes nas propriedades eletrônicas e magnéticas. Podemos citar o composto estequiométrico U_2Co_2Sn que apresenta um comportamento de não-líquido de Fermi, em pressão ambiente. Por outro lado, investigamos neste trabalho o composto U_2Rh_2Sn que é um antiferromagneto com $T_N \sim 24K$ e o composto de U_2Ru_2Sn é um Isolante Kondo abaixo de 37K, ambos à pressão ambiente.

A partir das curvas $\rho(T)$ vs T, no U_2Rh_2Sn obtemos a variação de T_N em função da pressão P. Verificamos que a taxa de variação dT_N/dP é muito pequena para conduzir T_N a zero, na faixa de pressão investigada. O ajuste das curvas de $\rho(T)$ para $T < T_N$ foi realizado utilizando a formulação do espalhamento elétron-mágnon para um antiferromagneto anisotrópico, considerando a existência de um gap no espectro dos mágnons.

A análise dos dados para o U_2Ru_2Sn mostra que $\rho(T)$ apresenta um comportamento típico de uma rede Kondo entre 300 e 40K. A partir desta temperatura, a resistência cresce rapidamente, indicando que o composto possivelmente encontra-se numa fase tipo “Isolante Kondo”. Este aumento pode ser explicado considerando a formação de um pseudo-gap (Δ) que se abre na densidade de estados eletrônico. Apesar de as curvas parecerem divergir, uma análise mais cuidadosa mostra que, na verdade, as curvas tendem a saturar. Com a aplicação de pressão verificamos a tendência de redução do gap, possivelmente conduzindo o sistema a um estado metálico.

Palavras-chaves: antiferromagnetismo, isolante de Kondo, espalhamento elétron-mágnon.

Abstract

In this work we perform AC electrical resistivity measurements $\rho(T)$ as a function of the temperature (1.5 K to 300K) and under hydrostatic pressure (P) up to 36kbar in single crystalline samples of U_2Rh_2Sn and U_2Ru_2Sn . The samples were kindly given by the Professor Manoel de Almeida, of the Nuclear and Technology Institute (ITN), Sacavém, Portugal. The main goal of this work is to investigate the effects of pressure on the fundamental properties of these compounds.

These intermetallic compounds, belonging to U_2T_2Sn family ($T = Rh, Ru, Ni, Co$ or Fe), crystallize in the tetragonal structure of the U_3Si_2 , which consists of two alternate plans, one containing only atoms of U and another one containing atoms T and Sn. The compounds of this family became subject of intense research because they exhibit different interesting behaviors in their electronic and magnetic properties. We can cite the stoichiometric compound U_2Co_2Sn that exhibit non-Fermi Liquid behavior at ambient pressure. Furthermore, we investigate in this work the U_2Rh_2Sn compound that is an antiferromagnetic with $T_N = 24K$ and the U_2Ru_2Sn compound that is a Kondo insulator below 37K, both the ambient pressure.

From the $\rho(T)$ vs T curves of the U_2Rh_2Sn we obtain the variation of T_N as a function of the pressure P. We note that the rate of change dT_N / dP is very small to lead T_N to zero, in the range of investigated pressures. The fitting of curves for $T < T_N$ was performed using the formulation of the electron-magnon scattering for an anisotropic antiferromagnet, considering the existence of a gap in the spectrum of magnons.

The analysis of the $\rho(T)$ data shows that U_2Ru_2Sn presents a typical behavior of a Kondo lattice between 300 and 40K. From this temperature, the resistivity grows rapidly, possibly indicating that the compound is entering in a phase of “Kondo Insulator” type. This increase can be explained considering the formation of a pseudo-gap (Δ) that opens in the density of electronic states. Although the curves seem diverge, a more careful analysis shows that, actually, the curves tend to saturate. With the application of pressure we observe the tendency of reduction of the gap, possibly conducting the system to a metallic state.

Keywords: Antiferromagnetism, Kondo insulator, electron-magnon scattering.

Sumário

1. Introdução: Os actínídeos e suas propriedades no estado sólido. Elemento e compostos intermetálicos.	1
1.1. A família dos actínídeos de elemento 5f.	1
1.2. Propriedades dos actínídeos.	2
1.3. O urânio, seus compostos e ligas.	5
Capítulo 1: Compostos Férmions Pesados e Teoria Liquido de Fermi.	8
1.1. O efeito Kondo.	9
1.2. Rede Kondo.	12
1.3. Resistividade elétrica.	16
1.3.1. Resistividade residual.	16
1.3.2. Resistividade fonónica.	17
1.3.3. Resistividade eletron-eletron	18
1.3.4. Resistividade magnética.	18
Capítulo 2: Compostos intermetálicos U_2T_2X	21
2.1. Introdução	21
2.2. Estrutura cristalográfica dos compostos U_2T_2X	24
2.3. Resistividade elétrica do composto U_2Rh_2Sn	29
2.4. Calor específico dos compostos U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn	32
2.5. Estrutura Magnética dos compostos U_2Rh_2Sn	33
2.6. Isolante Kondo	35
2.6.1. Isolante Kondo Sob Pressão	37
2.6.2. Resistividade do composto Isolante Kondo U_2Ru_2Sn	38
Capítulo 3: Métodos Experimentais	42
3.1. Sintetização das amostras	42
3.2. Caracterização estrutural	44
3.3. Sistema de Resistividade AC	46
3.4. O criostato	48

3.5. Célula de Pressão	49
Capítulo 4: Resultados e Discussão	52
4.1. Medidas de resistividade elétrica da amostra U_2Rh_2Sn	52
4.2. Medidas de resistividade elétrica da amostra U_2Ru_2Sn .	62
Capítulo 5: Conclusão e perspectivas	72

Lista de Figuras

Fig.1. Densidade de probabilidade radial para um átomo de urânio com configuração eletrônica $[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$. **a)** Densidades de probabilidade radial, mostradas para os orbitais 5f, 6p, 6d e 7s. **b)** A cauda das distribuições está representada numa escala expandida. 4

Fig.1c. Representação da largura de banda W e do acoplamento órbita-spin, Δ_{so} , através das séries **d** e **f**. 5

Fig.1.1. Resistividade elétrica para um metal com impureza magnética para o modelo Kondo. 11

Fig.1.2. Esquemáticamente mostra-se o processo de blindagem do spin da impureza magnética (em preto) pela nuvem de elétrons de condução (em cinza), os elétrons de condução não se encontram localizados, mas aumenta a meia vida deles na região da impureza. 11

Fig.1.3. Competência entre os efeitos Kondo e RKKY, onde as temperaturas características de cada interação são definidas em função do parâmetro (J/W) . 14

Fig. 1.4. Diagrama de fase, proposto por Continentino, mostrando a linha de coerência (T_{coh}), a linha crítica magnética (T_N) e a trajetória não-líquido de Fermi. No diagrama $g=J/W-(J/W)_C$, e mede a distância ao ponto crítico. 15

Fig.1.5. Representação esquemática da dependência da resistividade elétrica com a temperatura para compostos de terras raras magnéticos. A seta indica o ordenamento magnético de uma fase. A linha verde é a resistividade residual, a azul a resistividade fonônica, a vermelha é a resistividade magnética, enquanto que a preta é a soma de todas elas [23]. 18

Fig.2.2.1. Representação esquemática da estrutura tetragonal U_2T_2X de tipo U_3Si_2 . Estão representadas duas células unitárias contendo 4 fórmulas unitárias. 25

Fig.2.2.2. Projeção da estrutura tetragonal U_2T_2X no plano cristalográfico (a, b). A seta de cor vermelha indica o eixo **a** e a verde o eixo **b**. 26

Fig.2.2.3. Representação esquemática da vizinhança de um átomo U na estrutura tetragonal U_2T_2X . 27

Fig.2.2.4. Dependência dos parâmetros da célula unitária com os raios metálicos de elemento T dos compostos U_2T_2Sn . 28

Fig.2.2.5. Dependência das distâncias media com os raios metálicos de elemento T dos compostos U_2T_2Sn . 28

Fig.2.3.1. Resistividade elétrica vs temperatura do composto U_2Rh_2Sn . **a)** Apresentamos a resistividade no intervalo de temperatura de 4K até 300K. **b)** apresentamos a ampliação da curva $\rho(T)$ vs T no intervalo de temperaturas ente 4K e 25K e o ajuste pela lei quadrática, abaixo de 18K. 30

Fig.2.3.2: Resistividade elétrica vs temperatura do elemento Disprósio, Dy. As curvas com símbolo: (\bullet) representa a resistividade no plano basal sem campo magnético (B), (\circ) representa a resistividade no eixo **c** com $B = 0$, (Δ) representa a resistividade no eixo c com a componente da superzona de fronteira subtraída e ($—$) representa a resistividade calculada desta amostra policristalina. 32

Fig.2.4.1: Dependência do calor específico com a temperatura para o composto U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn . A linha sólida **a** representa a extrapolação do modelo de Debye, que contribui para a rede do calor específico. As setas para os compostos U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn , indicam respectivamente a temperatura de Néel (T_N) e a inclinação da pendente β . 33

Fig.2.5.1 Possíveis estruturas magnéticas com vetor de onda $\mathbf{k} = (0,01/2)$ para os compostos intermetálicos 2:2:1, no grupo espacial $P4/mbm$ [38], projetadas no plano basal. As setas, pontos

e cruces representam, respectivamente, os momentos de U dirigidos segundo o plano basal, paralelos e antiparalelos ao eixo da estrutura tetragonal. 34

Fig.2.5.2. Estruturas magnéticas correspondente á representação irreduzíveis Γ_8 do grupo espacial magnético do U_2Rh_2Sn . A célula unitária magnética conte duplo eixo cristalográfico c. Os momentos magnéticos do átomo de urânio são representados por setas em direções antiparalelas. E os círculos preenchidos e vazios representam os átomos do Rh e do U, respectivamente. 35

Fig.2.6.1. Resistividade elétrica dos compostos $U_2Ru_2Sn(I)$ (com Ru 99.99% wt), $U_2Ru_2Sn(II)$ (com Ru 99.9 % wt) e Th_2Ru_2Sn em função da temperatura [2]. 39

Fig.2.6.2. Resistividade elétrica do $U_2Ru_2Sn (I)$ (com Ru 99.9 % wt) em função da temperatura. Onde a linha sólida A mostra o ajuste logarítmico ($-\ln T$) a altas temperaturas. E na figura inserida exhibe duas retas C e B, que são ajustadas com a lei exponencial ($\sim \exp(\Delta(K)/T)$). 41

Fig.3.1. Esquema do método de Czochralski. 43

Figura: 3.2. Apresentamos alguns dados da difração de nêutrons do monocristal U_2Rh_2Sn . Os difratogramas (a) e (b) mostram algumas posições, indicadas pelas marcas verticais de várias reflexões magnéticas (marcas inferiores) e a reflexão nuclear (marcas superiores). As reflexões nucleares e magnéticas estão assinaladas nos gráficos com (n) e (m), respectivamente. O espectro (c) corresponde à diferença entre os espectros medidos a 4,2K e 30K, evidenciando as reflexões magnéticas (m). 45

Fig.3.2.1. Estrutura magnética do U_2Rh_2Sn obtida por difração de nêutrons. 46

Fig.3.3.1. Diagrama de blocos do sistema usado nas medidas de resistividade AC sob pressão. 47

Fig. 3.3.2: Configuração convencional dos contatos para o cálculo da resistividade. 47

- Fig. 3.4.1. Figura esquemática do Criostato Jannis utilizado nas medidas de resistividade, resistividade sob pressão, com a haste e o porta-amostras. 49
- Fig. 3.5.1. Fotografia da célula de pressão líquida utilizada no presente trabalho. 50
- Fig. 3.5.2. Porta amostra colada na rolha, (a) observa-se o fio de manganina enrolada, b) instalação do chumbo do outro lado do porta amostra. 51
- Fig. 4.1.1. Medida de resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra U_2Rh_2Sn . O gráfico inserido é uma ampliação na região de baixa temperatura, onde a temperatura de Néel T_N é observada. 53
- Fig. 4.1.2. Determinação de T_N a partir do mínimo da primeira derivada (a curva vermelha) e a segunda derivada (curva de trasas pretas) igual a zero a partir da região magnética para o U_2Rh_2Sn . 54
- Fig.4.1.3. Dependência da temperatura de Néel com a pressão aplicada.O gráfico inserido é a extrapolação de T_N até o possível QCP. 55
- Fig.4.1.4. Medidas de resistividade normalizada $\rho(T) / \rho(300K)$ de U_2Rh_2Sn submetida a vários valores de pressão hidrostática. A medida de resistividade a pressão zero é fora da célula de pressão. As setas indicam a variação da temperatura de transição magnética, T_N . 56
- Fig.4.1.5. Diferentes ajustes para a curva de $\rho(T)$ vs T do composto U_2Rh_2Sn . A linha vermelha é a resistividade residual mais a resistividade das flutuações de spin, a linha verde é a lei quadrática e enquanto a azul é a soma de todas elas. 58
- Fig.4.1.6. Curvas de resistividade normalizada $\rho(T) / \rho(300K)$ em baixas temperaturas para diferentes pressões. As linhas sólidas representam o ajuste, no qual se usou a equação (4.1.2). 59

Fig.4.1.7. Curva da resistividade residual ρ_0 em função da pressão.	60
Fig.4.1.8. Dependência da temperatura Néel e “gap” em função da pressão.	61
Fig.4.1.9. O gap e o coeficiente A para diferentes pressões.	62
Fig.4.2.1. Resistividade elétrica do composto $U_2Ru_2Sn_2$ em função da temperatura para várias pressões. A medida de resistividade a pressão zero é fora da célula de pressão.	64
Fig.4.2.2. Resistividade elétrica normalizada no valor de temperatura máxima $T_{m\acute{a}x}$ do composto $U_2Ru_2Sn_2$ em função da temperatura.	65
Fig.4.2.3. Resistividade elétrica normalizada no valor de temperatura mínima $T_{m\acute{i}n}$ do composto $U_2Ru_2Sn_2$ em função da temperatura.	66
Fig.4.2.4. Temperatura mínima do composto U_2Ru_2Sn em função da pressão.	67
Fig.4.2.5. Temperatura máxima do composto U_2Ru_2Sn em função da pressão.	67
Fig.4.2.6. Resistividade elétrica do U_2Ru_2Sn em função da temperatura sob pressões de 0kbar e 12,5 kbar. Onde a linha sólida preta mostra o ajuste logarítmico ($-\ln T$) a altas temperaturas. E os gráficos inseridos exibem duas retas vermelhas, que são ajustadas com a lei exponencial ($\sim \exp(\Delta(K)/T)$).	69
Fig.4.2. 7. Parâmetros do ajuste em função da pressão.	70
Fig.4.2.8. Parâmetro c em função da pressão.	71
Fig.4.2.9. Curvas de Gap de energia e o parâmetro c em função da pressão.	71

Lista de Tabelas

Tabela 2.2.1- Resumo das propriedades físicas obtidas das amostras monocristalinas [31] da família U_2T_2X . Os compostos U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn (sombreados) são os de estudo nesta tese.O

estado fundamental magnético designa-se pelas abreviaturas PP: paramagnético de Pauli, AF-antiferromagnético e FS-sistema com flutuações de spin. 23

Tabela 2.2.2- Distância interatômica (Å) dos compostos U_2T_2X . Dados publicados por Mirambet et al. (1993) [29]. 23

Tabela 2.2.3- Posições cristalográficas ocupadas pelos átomos dos compostos U_2T_2X que cristalizam segundo a estrutura U_3Si_2 . 24

Tabela 2.2.4: Isolantes de Kondo (IKs), Δ é a energia de ativação, em graus Kelvin, determinada por medidas de transporte. Todos estes compostos, com exceção do CeNiSn (sistema ortorrômbico), têm estrutura cúbica [44]. 36

Tabela 3.2.1: Parâmetros de rede e volume da célula unitária e parâmetros posicionais livres para os compostos U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn . 44

Introdução

O desafio da física do estado sólido durante o passado século XX, e uma de suas metas na atualidade, tem sido a “procura de novos estados da matéria”. Sem deixar de reconhecer a motivação que representa a compreensão dos princípios físicos básicos, há que destacar a importância que adquire a utilização destas inovações na vida cotidiana. Exemplos conhecidos são os descobrimentos (invenção) de novos materiais magnéticos, a supercondutividade ou o importante desenvolvimento dos semicondutores e suas aplicações à eletrônica. Em particular, o estudo dos sistemas eletrônicos fortemente correlacionados permite identificar novos fenômenos. Os sistemas que contêm terras raras ou actínidos são particularmente produzidos, no sentido especial dos sistemas intermetálicos baseados de cério, yterbio ou urânio. Nestes sistemas se tem encontrado verdadeiras demonstrações de “novos estados da matéria”, cujo aparecimento está intimamente relacionado com a competição entre as distintas escalas de energias. Entre os exemplos se podem mencionar o descobrimento dos férmions pesados (U_2Pt_2In é um férmion mais pesado da família urânio, com coeficiente linear de calor específico $\gamma = 850 \text{ mJ/mol K}^2$, cujo valor é muito maior que o valor dos metais ordinários) [1], os isolantes Kondo (**IKs**) (U_2Ru_2Sn) [2], antiferromagnetismo (**AF**) (U_2Rh_2Sn) [3] e sistemas de flutuações de spin (U_2Co_2Sn). Todos estes novos estados surgem da particular interação entre os níveis deslocalizados do átomo de urânio $U(f)$ com os átomos ligantes do metal de transição T (Ru, Rh ou Co) (d) e metal Sn (p) que formam a banda de condução do metal com níveis localizados f responsáveis do magnetismo.

Nas próximas seções apresentamos alguns dos conceitos fundamentais para este trabalho. Se aborda de maneira geral a descrição das propriedades dos compostos, destacando o papel do urânio (U).

1- Os actinídios e suas propriedades no estado sólido. Elemento e compostos intermetálicos.

1.1- A família dos actínidos de elemento $5f$:

A série dos actinídios (An) corresponde ao conjunto de 15 elementos com número atômico compreendido entre 89 e 103, cujos átomos possuem no estado fundamental a configuração eletrônica do gás nobre radônio, acrescida de um preenchimento eletrônico da camada $5f$, que

vária entre 3 (Ac) e 17 (Lr) elétrons. Os quatro primeiros membros da série (An) são encontrados na natureza e os chamados elementos transurânicos desde o Np (netúnio) até Lr (laurêncio), são obtidos por meio de processos radioativos. Uma das características destes elementos é sua elevada radiatividade com emissão bastante elevada de radiação α , β , γ , bem como seu elevado grau de toxicidade que faz com que tenham de ser manuseados com precauções especiais. Por isso, tanto a manipulação química, como o estudo de suas propriedades como elementos puros e de seus compostos, é efetuada apenas em certos laboratórios especializados. Pelo contrário, o fato do urânio natural ser relativamente abundante e seu grau de radioatividade ser reduzido permite com certos cuidados, sua utilização de forma mais comum na maioria dos laboratórios de investigação.

Esta desvantagem, bem como o elevado custo de sua produção, limitaram durante muitos anos o estudo dos actinídeos apenas no nível de suas propriedades nucleares.

Com o constante avanço científico no estudo das propriedades físicas e químicas destes elementos, assim como seus compostos têm vindo, contudo, a ser desenvolvido nestas últimas décadas com particular interesse. Ao longo de ambas séries lantanídeos ***Ln (4f)*** e o ***An (5f)***, está presente o preenchimento gradual dos elétrons numa camada *f*, o que fez, no início, admitir um comportamento físico-químico semelhante entre as duas famílias. No entanto, ao contrário dos compostos de Ln, os quais possuem em geral características muito semelhantes entre si, os compostos de actinídios possuem uma grande variedade de propriedades físicas, especialmente as magnéticas, bem diferentes da série ***4f***. Este fato deve-se principalmente à extensão espacial bastante alargada dos elétrons ***5f***, comparada com a correspondente extensão espacial dos elétrons ***4f*** nos lantanídeos. Isso permite uma interação mais forte com os outros estados eletrônicos presentes no sólido e, conseqüentemente, à possibilidade de participação dos elétrons ***5f*** nas ligações químicas.

1.2- Propriedades dos actinídeos

Os orbitais ***5f*** dos actinídios, ainda com valores médios de raio idênticos aos das ***4f*** nas terras raras, apresentam densidades eletrônicas substancialmente mais elevadas para grandes distâncias. Como podemos observar na figura 1a, onde se mostra a dependência da densidade de probabilidade radial $4\pi r^2 \rho(r)$ dos orbitais externos de um átomo de urânio com os valores médios de raio $\langle r \rangle$, a extensão radial dos elétrons ***5f*** do átomo de U, cujo máximo se

encontra muito próximo do máximo da densidade $6p$, alarga-se até a região para a qual os elétrons mais externos $6d$ e $7s$, possuem seu máximo. A extensão radial dos elétrons $5f$ -U é melhor visualizada na figura 1b, na qual se verifica que esta é superior à extensão radial dos elétrons $4f$. Os elétrons $5f$ são mais sensíveis a efeitos de *campo cristalino e, conseqüentemente, a sobreposição das funções de onda $5f$ entre átomos vizinhos é favorecida, existindo a possibilidade da formação duma banda de elétrons $5f$ itinerantes.

As propriedades magnéticas dos actinídeos metálicos situam-se também numa posição intermediária entre as propriedades magnéticas dos metais de transição e das terras raras. A figura 1c ilustra a importância relativa da interação órbita-spin à medida que se percorre a tabela periódica (considerando somente os subníveis de energia d e f). Da comparação entre a largura de banda eletrônica, W , e a energia de acoplamento spin – órbita Δ_{SO} , para as três famílias: metais de transição, lantanídeos e actinídios, verifica-se que nos metais de transição a largura das bandas é muito maior que o desdobramento spin-órbita.

Nas terras raras, as larguras de bandas são, ao contrário, estreitas e o magnetismo nestes elementos é satisfatoriamente descrito através do modelo de momentos localizados, com o estado fundamental descrito através das regras de Hund e com acoplamento de momento de tipo Russel Saunders, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. No caso dos actinídeos, as larguras das bandas $5f$ são maiores que as das terras raras (os estados eletrônicos encontram-se mais deslocalizados), ainda sejam mais estreitas que as larguras de bandas dos metais de transição. O acoplamento órbita-spin é muito significativo devido ao importante momento orbital contribuindo para o aparecimento duma anisotropia magnética bastante superior à dos metais de transição. A presença das duas interações, campo cristalino e órbita-spin leva a considerar os momentos angulares totais de cada elétron, $\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$ e o estado fundamental será descrito através de um acoplamento intermédio [4].

De fato, verificou-se através de cálculos teóricos [5, 6] que a combinação do momento orbital e da anisotropia magnética devido à interação órbita-spin era maior para os compostos de actinídeos. Por exemplo, as grandezas das contribuições orbitais calculadas para os

* Os ions $5f$ numa rede cristalina experimentam um campo elétrico gerado pelas cargas de seus átomos vizinhos, a isto o denominamos campo cristalino (CC). O efeito do CC é de reduzir ou retirar a degenerescência $(2J+1)$ do estado fundamental

momentos totais são surpreendentemente elevados para os compostos de U, Np e Pu, e em muitos casos são mesmo superiores às contribuições de spin. Além disso, a energia de anisotropia magnética calculada é tipicamente duas ordens de grandeza superior à da maioria dos lantanídeos e cerca de cinco ordens de grandeza superior à energia dos metais 3d.

As bandas *5f* estreitas e a interação órbita-spin elevada nos actinídeos produzem, pois, a situação ideal para os elétrons itinerantes manterem o forte magnetismo orbital, uma das características mais importantes do magnetismo nos actinídeos.

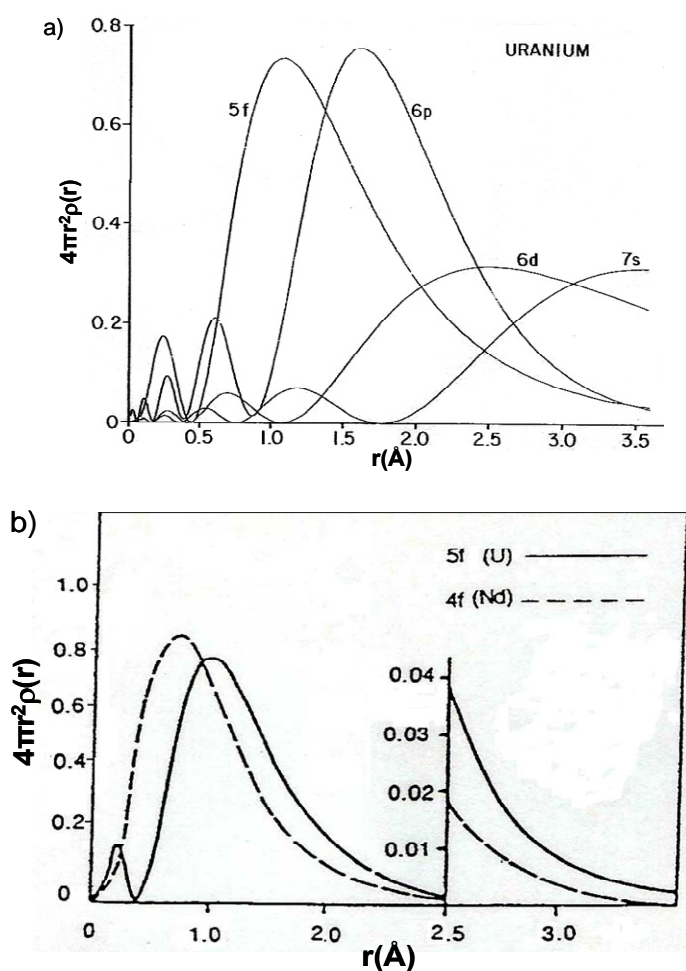


Fig.1. Densidade de probabilidade radial para um átomo de urânio com configuração eletrônica $[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$. **a)** Densidades de probabilidade radial, mostradas para os orbitais 5f, 6p, 6d e 7s. **b)** A cauda das distribuições está representada numa escala expandida.

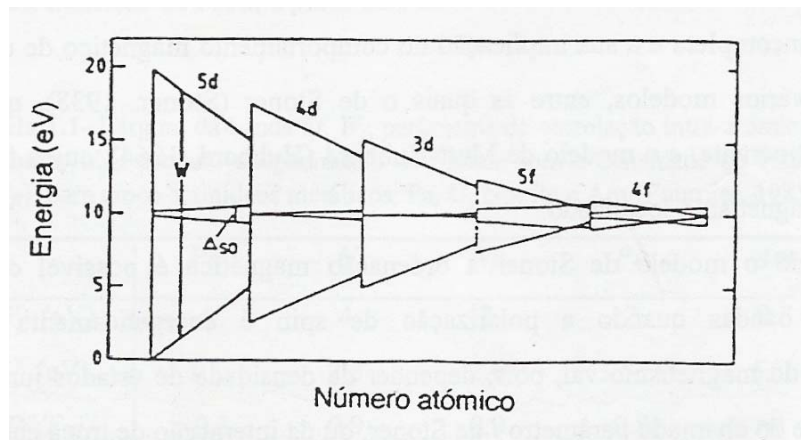


Fig.1c. Representação da largura de banda W e do acoplamento óbita-spin, Δ_{so} , através das séries d e f .

1.3. O urânio, seus compostos e ligas

São poucos os elementos da tabela periódica cujos compostos e ligas permitem estudar a variedade de fenômenos observados em presença de U. Isto se deve à particular configuração eletrônica deste elemento, a qual pode ser modificada mediante pequenas alterações do seu entorno. O estado fundamental de uma família intermetálica U_2T_2X (onde, T é um elemento de transição e X é um elemento In ou Sn) pode mudar mediante a substituição de seus elementos, a aplicação de pressão ou campo magnético, e outros, produzem a mudança de uma configuração magnética a uma não magnética, como será discutido no capítulo I desta tese. A competição com outras escalas de energias situam aos compostos de U na fronteira entre o magnetismo localizado e sua desapareição, passando em alguns casos por um magnetismo de natureza itinerante. A passagem entre um e outro tipo de magnetismo é um tema ainda não resolvido da física do estado sólido. Começaremos por descrever o íon do U e o que ocorre ao colocá-lo em uma matriz metálica.

O urânio (U) é um elemento metálico radiativo pertencente à família dos actinídeos, cuja configuração eletrônica pode ser escrita da forma $[Rn] 5f^3 (6d 7s)^3$ e, na maioria dos compostos, os elétrons d e s hibridizam-se, formando uma banda de condução, enquanto que os elétrons da camada $5f$ são magnéticos, e à mesma vez os estados de seus elétrons assumem um comportamento entre localizado e itinerante, originando duas configurações iônicas de mais baixas energias $5f^2$ e $5f^3$, respectivamente. A configuração $5f^2$ com estado tetravalente

U^{4+} e a outra $5f^3$ de estado trivalente U^{3+} . Os íons urânios dentro da configuração $5f^2$, a qual tem dois elétrons f que são ligados com $S=1$ e os elétrons da camada $5f^3$ com $S=3/2$. No caso de $S=1$, o modelo de rede Kondo aplicado aos compostos de urânio como o UTe, onde os íons do urânio são relativamente bem localizados e podem ser corretamente descritos dentro de uma configuração $5f^2$ [7]. Além disso, a natureza dual (*modelo dual) dos estados $5f$ assume a coexistência de elétrons $5f$ tanto localizados quanto deslocalizados, o qual tem sido considerado por Zwicky et al. [8], quem obteve por cálculos de bandas um fator de aumento de massa que concordam com os experimentos dos compostos UPt_3 e UPd_2Al_3 , dado por Schoenes et al [9-10] quem analisou cuidadosamente a variação dos elétrons $5f$ localizados com concentrações diluídas de UTe.

O interesse deste trabalho é estudar a evolução de dois sistemas o U_2Rh_2Sn (AF) e o U_2Ru_2Sn (IKs) sob medidas de resistividade elétrica por aplicação de pressão e sem pressão (considerada $P=0$ kbar). O composto U_2Rh_2Sn ordena-se antiferromagneticamente em baixas temperaturas ($T_N \sim 24$ K) enquanto que o U_2Ru_2Sn é isolante Kondo abaixo de 30K. Ambos são sistemas de rede de Kondo e apresentam comportamento tipo férmion pesado. Estes sistemas pertencem à família de compostos intermetálicos ternários do tipo U_2T_2Sn , onde U = íon do átomo de urânio e T = metal de transição (por exemplo, Rh, Ru, Pd, Ir, Fe e Co), cristalizam-se em uma estrutura tetragonal. Apesar de possuírem uma única estrutura cristalina relativamente simples, esses sistemas apresentam uma série de propriedades físicas interessantes que resultam da combinação de interações microscópicas fundamentais tais como: interações magnéticas tipo RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), efeitos de campo cristalino, acoplamento elétron- fónon e efeito Kondo. Dentro dessas séries, podemos encontrar, por exemplo, materiais supercondutores, férmions pesados, metais com ordenamentos magnéticos e paramagnéticos. Neste trabalho também descreveremos no capítulo 3 o processo de síntese da preparação das amostras monocristalinas para a série com $T= Rh$ e Ru e a estrutura cristalina desses compostos intermetálicos, determinada por difração de raios X e difração de nêutrons. Ambas caracterizações foram realizadas pela

* Nesse modelo, os estados “deslocalizados” hibridizam-se com os de condução e formam uma banda de energia, enquanto que os estados “localizados” formam multipletos para reduzir a repulsão Coulombiana.

Doutora Cristina [11] do Instituto Tecnológico Nuclear (ITN) de Sacavém-Portugal. Ditos monocristais se cristalizam em uma estrutura tetragonal de tipo U_3Si_2 , grupo espacial mbm , que apresenta 5 átomos por célula unitária.

Por uma questão de didática, esta dissertação é dividida em 5 capítulos: No capítulo 1 serão introduzidos os conceitos básicos referentes aos sistemas férmions pesados, o efeito Kondo, rede de Kondo, resistividade elétrica. O capítulo 2 abordará as principais propriedades físicas das amostras de estudo com R_h e R_u como a resistividade elétrica, o calor específico, a estrutura magnética, Isolante Kondo, resistividade dos IKs. Os procedimentos experimentais, como preparação das amostras, caracterização estrutural e o sistema de resistividade AC, montagem das amostras na célula de pressão líquida são descritos no capítulo 3. No seguinte capítulo apresentaremos os resultados e análise das amostras de estudo. Finalmente o capítulo 5 apresentara as conclusões de nosso trabalho.

Capítulo 1

1. Compostos Férmions Pesados e Teoria Líquido de Fermi

Um dos passos mais importantes dado para o entendimento dos metais foi a proposta de Pauli [12] em 1927 ao adotar a estatística de Fermi-Dirac para descrever aos elétrons de condução. Pauli considerou que os elétrons de condução num metal formam um *gás de elétrons* cujos estados podem ser identificados por dois números quânticos: o momento \mathbf{k} e o spin σ . Como cada estado quântico pode ser ocupado por um único elétron (princípio de Pauli), o estado fundamental de menor energia, na ausência de interações se “constrói” preenchendo todos os estados com energias entre $E=0$ e a energia de Fermi $E=E_f$. O “mar de Fermi” assim formado tem uma superfície (de Fermi) bem delimitada e as excitações de mais baixa energia consistem em promover um elétron próximo à superfície (E_f) a estados de energia maiores que E_f (por exemplo, da banda de valência para a banda de condução). Desta maneira, somente os elétrons com energia da ordem $k_B T$ (ou $\mu_B H$ se aplicamos campo magnético) abaixo da superfície de Fermi podem participar das propriedades termodinâmicas e de transporte. Já elétrons com energia $\mu_B H$ podem magnetizar-se com um momento $\sim \mu_B$, dando origem à suscetibilidade de Pauli independente da temperatura. Ambas quantidades são proporcionais à densidade de estados eletrônicos na superfície de Fermi.

A descrição proposta, baseada em “estados de uma partícula”, permite compreender as propriedades dos metais apesar das fortes correlações entre esses elétrons. Landau propõe as idéias que hoje associamos à “líquidos de Fermi” para explicar esta situação. Ele postulou que para as excitações de menor energia (quer dizer, as que incluem os estados próximos à E_f) existe uma correspondência entre os estados dos elétrons na ausência de interação com os estados ocupados por quasi-partículas (férmions). Estas novas partículas formam um gás de quase-partículas não interagentes, cuja massa efetiva \mathbf{m}^* está renormalizada em relação à do elétron, e que podem ser descritas utilizando a mesma função de distribuição $\mathbf{f}(\mathbf{E})$ (que descreve a probabilidade de encontrar um estado de férmions não interagente ocupado a $T=0$) [13]

A descrição dos elétrons num metal como quase-partículas não interagentes com massa renormalizada é extremamente robusta. Como exemplo mais claro, temos os sistemas férmions pesados que são predominantemente encontrados em compostos de U, Ce e Yb, com camada f incompleta e que se encontra próximo do nível de Fermi [14][15]. Em

baixas temperaturas, eles exibem um aumento da massa efetiva, m^* , das quasi-partículas de centenas a milhares de vezes maior que a massa do elétron livre, m_e . Esse estado férmion pesado tem sua origem no jogo entre a forte repulsão Coulombiana nas camadas **5f** e a hibridização destas com os estados da banda de condução. Em altas temperaturas, esses materiais comportam-se como se os elétrons f estivessem localizados em seus sítios atômicos, semelhantes a um composto de terra rara ou actínido. Com a redução da temperatura, seu comportamento difere sensivelmente daqueles materiais ordinários: alguns elétrons da camada 5f tornam-se itinerantes pela hibridização com os outros elétrons itinerantes (s, p, d), ao contrário de se ordenarem espontaneamente como esperado. Esse comportamento apresenta um caráter ambíguo entre localizado e itinerante dos elétrons f , que gera uma competição entre uma ordem magnética de longo alcance (mais comumente antiferromagnética) e um estado paramagnético.

Por outro lado, os sistemas férmions pesados (**FPs**) obedecem a teoria líquido de Fermi (**FL**) e seguem as seguintes relações, no limite em que $T \rightarrow 0$, o comportamento linear do calor específico com a temperatura, $C(T) = \gamma T$ a susceptibilidade de Pauli, $\chi(T)$ igual a uma constante e a dependência quadrática da resistividade elétrica com a temperatura, $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$, onde ρ_0 é a resistividade residual devida à contribuição das impurezas e defeitos na rede cristalina e A é uma constante proporcional à massa efetiva m^* do elétron de condução[16].

1.1. O efeito Kondo

Em 1930, estudando-se experimentalmente a resistividade do metal Au com impurezas magnéticas de Fe observou-se pela primeira vez um mínimo na curva de resistividade [17] que não podia ser explicado pelas teorias existentes até então. De fato, os processos de espalhamento conhecidos fazem com que a resistividade aumente com a temperatura e nenhum mecanismo previa sua possível diminuição.

Depois de estudos pioneiros sobre o comportamento de impurezas magnéticas em matrizes não magnéticas realizadas nos anos 1950 e 1960 por Jacques Friedel na França e

Philip W. Anderson* [18] nos Estados Unidos, um avanço significativo foi alcançado no ano de 1964, quando o físico japonês Jun Kondo atribuiu o desvio da lei $\rho(T) \sim T^5$, devido à contribuição de fônons esperada para um metal comum, à existência de impurezas magnéticas diluídas numa matriz metálica não magnética.

Kondo [19] apresentou um modelo teórico no qual considerou a interação de troca J entre o spin localizado, de uma única impureza magnética, e o spin dos elétrons de condução (localizados em torno da impureza). A temperatura característica (que num metal é $T_f = E_f/k_B$) para um metal não magnético com uma impureza magnética é a temperatura Kondo, T_K por abaixo da qual o momento da impureza é blindado. Esta temperatura indica a importância da interação Kondo, que pode ser estimada experimentalmente a partir do aumento logarítmico na resistividade, como observamos na fig.1.1. Ele encontrou que a temperaturas suficientemente abaixo de T_K , ($T < T_K$), os spins dos elétrons de condução sentem a presença do spin magnético da impureza, os quais se polarizam em sentido oposto ao spin magnético, formando um estado não magnético que é conhecido como singleto Kondo, como podemos observar ilustrativamente na figura 1.2. Além disso, Kondo mostrou que este processo de espalhamento poderia levar a um aumento da resistividade numa forma logarítmica em função da temperatura.

Para $T > T_K$, a energia térmica supera a interação de troca (antiferromagnética) e os elétrons de condução se “liberam”; com isto eles voltam a participar nos processos de condução, o que leva a um aumento na condutividade, ou seja, a uma redução da resistividade. Esta redução da resistividade combinada com o incremento da resistividade devido ao espalhamento dos elétrons de condução pelas vibrações da rede produz um mínimo, o qual é a principal característica do efeito Kondo.

* O modelo de Anderson foi desenvolvido para descrever o problema de impurezas magnéticas em matrizes não magnéticas, mas tem sido utilizado com sucesso na descrição de sistemas que possuem pelo menos um íon magnético por célula unitária, denominados sistemas Kondo densos [18].

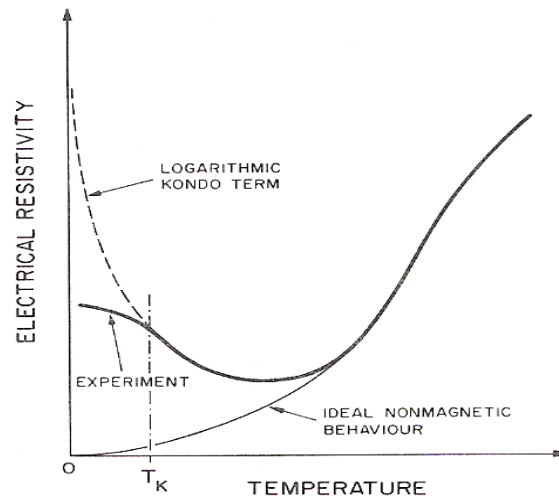


Fig. 1.1. Resistividade elétrica para um metal com impureza magnética para o modelo Kondo.

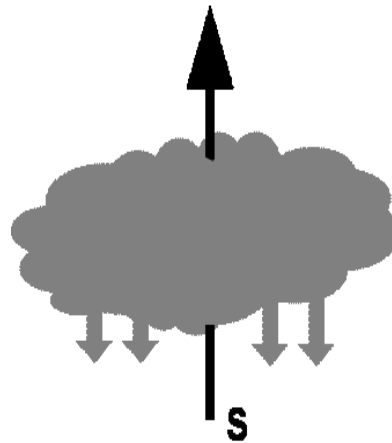


Fig. 1.2. Esquemáticamente mostra-se o processo de blindagem do spin da impureza magnética (em preto) pela nuvem de elétrons de condução (em cinza), os elétrons de condução não se encontram localizados, mas aumenta a meia vida deles na região da impureza.

1.2. Rede Kondo

Ao invés de considerar uma impureza magnética imersa numa matriz metálica (não magnética) como explicado na seção anterior, vamos agora considerar o caso de uma rede periódica de íons magnéticos (ou impurezas), formando uma rede de Kondo. Este sistema é descrito pelo seguinte hamiltoniano:

$$H = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_{k\sigma} C_{k,\sigma}^\dagger C_{k,\sigma} + J \sum_i S_i \cdot \sigma$$

onde o primeiro termo $\varepsilon_{k\sigma}$ descreve a energia cinética dos elétrons da banda de condução de spin $\vec{\sigma}$ com momento \vec{k} que se encontram numa banda cuja largura é W , C^\dagger e C , são os operadores de criação e aniquilação de partículas, respectivamente. No segundo termo, J descreve a intensidade da interação entre os momentos magnéticos dos elétrons de condução e dos elétrons f localizados, S_i é o spin do elétron f localizado no sítio i , σ é o spin do elétron de condução da rede. Este modelo descreve dois tipos de interação: as do tipo Kondo, de curto alcance e as do tipo Rudderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). Ambas interações escalam com duas temperaturas diferentes, T_K e T_{RKKY} , as quais dependem da intensidade do parâmetro de controle J/W , sendo J a constante de acoplamento entre o spin dos íons f e o spin dos elétrons de condução, e W é a largura da banda de condução. Explicaremos brevemente o mecanismo destes dois tipos de interação a temperaturas baixas para os sistemas intermetálicos com elétrons $5f$.

As interações do primeiro tipo referem-se a um acoplamento onde os elétrons de condução tendem a blindar os momentos magnéticos localizados f dos íons o que traz como consequência, o aparecimento de um estado fundamental não magnético. Esta interação de Kondo já foi explicada na seção anterior, mas para uma única impureza. A intensidade desta interação é explicada qualitativamente por Doniach [20] e a temperatura segue uma lei exponencial com razão da interação de troca e a largura da banda de condução, $T_K \propto \exp(-1/(J/W))$, como mostrado na figura 1.3..

O segundo tipo de interação se refere a um acoplamento onde a interação entre os momentos magnéticos localizados f dos íons da rede é mediada pelos elétrons de condução. Um momento magnético f polariza um elétron de condução, que este por sua vez interage com o outro spin magnético f do íon da rede, a uma distância de longo alcance. Esta interação

é oscilatória e depende da separação entre os íons magnéticos da rede e da intensidade da interação de troca, podendo ser ferromagnética ou antiferromagnética. A intensidade desta interação é deduzida pelo modelo RKKY e é diretamente proporcional ao quadrado da mesma razão $T_{RKKY} \propto (J/W)^2$. Tendo-se observado que a maioria dos sistemas apresenta um ordenamento antiferromagnético.

Na determinação do estado fundamental da rede de Kondo, pode-se dizer que, existem dois efeitos em competição: *i*) o efeito Kondo e *ii*) a interação magnética indireta RKKY. Esta competição foi mostrada por Doniach [20], onde ele considerou um sistema de rede Kondo unidimensional, conhecido como Colar de Kondo (Kondo Necklace) e apresentou a existência de um valor crítico da razão, $(J/W)_c$, tal que para $J/W > (J/W)_c$ o efeito Kondo prevalece e o estado fundamental não tem ordenamento magnético. Para $J/W < (J/W)_c$ a interação RKKY predomina e o estado fundamental possui ordem magnética. Portanto, pode-se resumir dizendo que o $(J/W)_c$ separa uma fase magnética de uma fase não magnética.

Na figura 1.3 mostra-se o diagrama de fase proposto por Doniach (1977) no qual observa-se a competição das intensidades de interação Kondo, T_K e a interação RKKY, T_{RKKY} em função do parâmetro J/W . Para J/W pequeno, o sistema se ordena magneticamente, ou seja, os momentos 5f se ordenaram abaixo da temperatura de ordenamento magnético $T_{mag} \propto T_{RKKY}$, passando por um máximo. Por outro lado, conforme J/W aumenta tanto T_{RKKY} quanto T_K aumentam. Porém, a temperatura de Kondo o faz mais rapidamente, devido à sua dependência exponencial, resultando no aumento do efeito Kondo e que passa a ser mais relevante suprimindo a ordem magnética de longo alcance e reduzindo a temperatura de transição antiferromagnética do sistema. Portanto, desde que todos os momentos magnéticos são blindados pelos spins dos elétrons de condução, um estado fundamental magneticamente ordenado torna-se impossível.

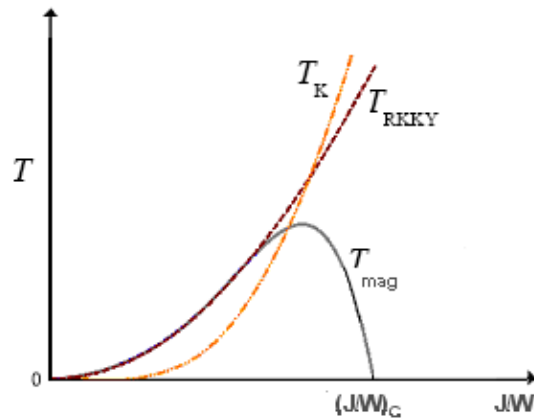


Fig.1.3. Competência entre os efeitos Kondo e RKKY, onde as temperaturas características de cada interação são definidas em função do parâmetro (J/W).

O regime de valores intermédios de J/W é de enorme interesse, aqui $T_K \approx T_{RKKY}$ e o efeito Kondo assim como a ordem magnética de longo alcance podem acontecer simultaneamente. Se uma pressão hidrostática (ou pressão química devido a substituição de um elemento por outro.) é aplicada em tais sistemas, o valor de J/W é mudado e os sistemas podem ser deslocados ao longo do eixo x . No caso de sistemas de urânio, a pressão hidrostática causa um aumento de J/W . Como consequência, a hibridização cresce e os momentos magnéticos do U tornam-se mais e mais desestabilizados. Em termos do diagrama de fases de Doniach (ver fig.1.4, diagrama de fases completo) o sistema se desloca para a direita (com respeito ao eixo x) entrando na região onde o estado fundamental é não magnético.

Na maioria dos compostos intermetálicos contendo elementos de camada $5f$, os elétrons f se encontram abaixo e distantes do nível de Fermi, com valor de J pequeno. A temperatura Kondo T_K cai exponencialmente quando J vai fazendo-se mais pequeno e, portanto pode ser desprezada. Neste caso, um estado fundamental magnético sempre prevalece sobre o efeito Kondo.

Em 1989, Continentino et. al.[21] estudou a rede de Kondo sobre o ponto de vista da teoria de escala de fenômenos críticos e propôs um diagrama de fase para a rede Kondo em três dimensões (ver fig. 1.4) referido por Doniach. Na região magneticamente ordenada, em temperatura finita, existe uma linha magnética (Néel Line), que representa uma transição de

fase de segunda ordem que associa a temperatura de transição magnética (temperatura de Néel, T_N) com um valor J/W . Esta linha magnética se estende até $T=0$ e no ponto crítico quântico, QCP, onde o sistema sofre uma transição de fases passando a fase de ordem magnética para a fase de ordem não magnéticas, promovidas pelas flutuações puramente quânticas. Do lado não ordenado do diagrama de fases, observa-se uma linha de *crossover* ou linha de coerência entre um estado paramagnético e um regime líquido de Fermi, LF. A temperatura de coerência, T_{coh} é a temperatura em que a coleção de momentos localizados, que não interagem entre si, passa a sentir a rede devido às interações com os elétrons de condução. Em temperaturas altas ($T \gg T_{coh}$) o sistema é paramagnético com momentos locais parcialmente blindados. Em baixas temperaturas ($T \ll T_{coh}$), abaixo da linha de coerência o comportamento líquido Fermi é observado devido ao efeito Kondo. No caso em que a temperatura de coerência é mais baixa que T_K , nessa região se esperaria um conjunto de propriedades físicas: em que ($T < T_{coh}$), um alto valor do coeficiente de Sommerfeld γ do calor específico, alto valor da susceptibilidade $\chi(T) = \text{cte}$ e a resistividade elétrica, que tem uma dependência logarítmica a altas temperaturas, apresenta uma diminuição em baixas temperaturas da forma $\rho \sim AT^2$, passando por um máximo que permite definir uma temperatura de coerência T_{coh} . Em todos os casos, a altas temperaturas ($T > T_{coh}, T_K, T_N$), se recupera um estado paramagnético.

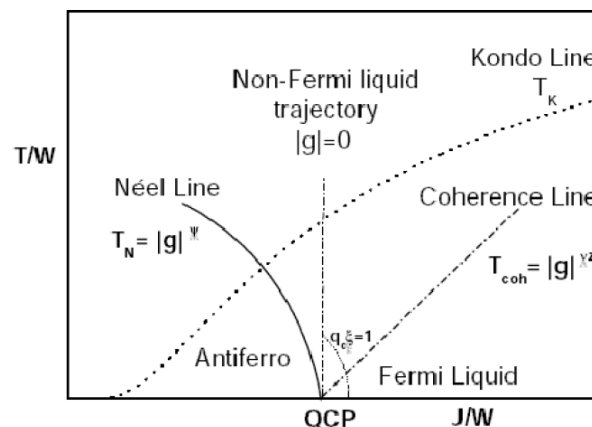


Fig. 1.4. Diagrama de fase, proposto por Continentino, mostrando a linha de coerência (T_{coh}), a linha crítica magnética (T_N) e a trajetória não-líquido de Fermi. No diagrama $g=J/W-(J/W)_C$, e mede a distância ao ponto crítico.

Dentro do diagrama de fase de Doniach, o magnetismo desaparece quando o efeito Kondo torna-se mais importante que a interação RKKY. Na visão de modelos de grupos de renormalização, antiferromagnetismo (AF) e comportamento FL podem ser considerados como dois pontos fixos competindo.

1.3. Resistividade Elétrica

Num metal o movimento dos elétrons livres (a corrente elétrica) sente uma oposição devido à presença de impurezas ou imperfeições na rede cristalina e a vibrações térmicas que deslocam os íons de suas posições de equilíbrio. Estes dois efeitos que destroem a perfeita periodicidade da rede cristalina causam espalhamento dos elétrons de condução em outras direções diferentes da corrente elétrica. Esta oposição à corrente elétrica é conhecida como *resistividade elétrica*.

Todos os diferentes processos de espalhamento que existem num metal podem ser relacionados com a resistividade elétrica e que são tratados independentemente uns dos outros (Regra de Mathiessen). Tendo em conta a regra de Mathiessen [22] de que a resistividade total de um metal é a soma linear de todas as contribuições para o espalhamento dos elétrons de condução:

$$\rho = \rho_0 + \rho_f + \rho_e + \rho_m, \quad (1.3.1)$$

onde, ρ_0 , é a resistividade residual, ρ_f , resistividade fonónica, ρ_e , resistividade dos elétrons e ρ_m , resistividade magnética.

1.3.1 A resistividade residual, ρ_0 é devida à existência de impurezas e defeitos (posições vazias, deslocamentos, limites de grão na rede cristalina), os quais dispersam aos elétrons de condução, aumentando assim a resistividade residual. Esta resistividade é independente da temperatura e em geral pode ser obtida, para materiais não supercondutores, extrapolando os dados da resistividade $\rho(T)$ em temperatura mais baixa até $T=0$. O valor extrapolando $\rho(T)$ em $T=0$ é o valor da ρ_0 uma vez que as outras contribuições de $\rho(T)$ dependem de T . Pode-se obter a razão da resistividade residual (RRR), $\rho(300K)/\rho_0$. O valor de RRR reflete a perfeição (ou imperfeição) da rede cristalina, sendo um parâmetro muito adequado para a confirmação do grau da pureza da amostra. Quanto maior a razão RRR, mais pura é a rede cristalina.

1.3.2 *resistividade fonónica*, ρ_f é devida à interação dos elétrons de condução com os de modos de vibração da rede cristalina (fônons). As vibrações da rede perturbam o potencial periódico a que estão submetidos os elétrons, fazendo que estes colidam e portanto aumente a resistividade. Experimentalmente se pode observar que a baixas temperaturas a resistividade segue uma lei exponencial em T^α , onde $\alpha=5$. Com o aumento de temperatura a resistividade passa por uma zona de transição na qual o expoente α diminui até que a partir de um certo ponto $\alpha = 1$, a resistividade torna-se linear com a temperatura (ver fig.1.5). Este comportamento é descrito pela lei de Grüneise-Bloch, cuja formula é dada por:

$$\rho = C \frac{1}{\theta_D} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx, \quad (1.3.2)$$

onde, θ_D , é denominada temperatura de Debye e C uma constante de proporcionalidade. O parâmetro θ_D está relacionada com a frequência máxima de oscilação dos átomos, enquanto que a constante C é proporcional ao acoplamento elétron-fonon. Nesta formula os dois parâmetros θ_D e C podem ser obtidos ao ajustar os dados experimentais. Também se pode ver facilmente como nos extremos, de baixas e altas temperaturas, ao integrar obtemos os comportamentos observados experimentalmente.

No limite de baixas temperaturas $\left(\frac{\theta_D}{T} \gg 1 \right)$ a integral toma um valor constante igual a 124.4 e a resistividade tem um comportamento dado aproximadamente por :

$$\rho \cong C^* T^5 \quad (1.3.3)$$

Com $C^* = \frac{124.4C}{\theta_D^6}$. E para o caso de temperaturas altas $\left(\frac{\theta_D}{T} \ll 1 \right)$, a integral resulta

$(\theta_D/T)^4 / 4$, e onde a resistividade dominante é a fonónica e é dada aproximadamente como:

$$\rho_f \cong \frac{CT}{4\theta_D^2} \quad (1.3.4)$$

Ainda a ρ_f pode ser calculada teoricamente a partir do conhecimento da densidade de estados dos fônons e elétrons. Na prática também pode ser determinada indiretamente por

analogia com um composto que seja isoestrutural ao material (ou seja de idêntica estrutura cristalina) em estudo, mas não magnético.

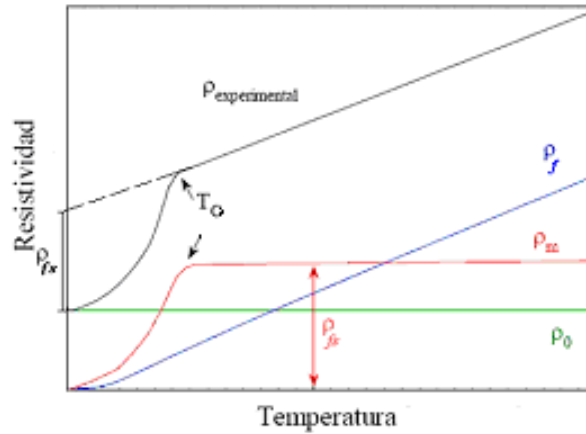


Fig.1.5. Representação esquemática da dependência da resistividade elétrica com a temperatura para compostos de terras raras magnéticos. A seta indica o ordenamento magnético de uma fase. A linha verde é a resistividade residual, a azul a resistividade fonônica, a vermelha é a resistividade magnética, enquanto que a preta é a soma de todas elas [23].

1.3.2. *resistividade eletron-eletron*, ρ_{e-e} é devida à interação entre os elétrons. Esta contribuição pode ser desprezível relativamente à importância da resistividade residual e da contribuição da rede cristalina. Em alguns compostos intermetálicos com lantanídeos ou actinídeos, nos quais as flutuações de spin apresentam um papel bastante importante o termo dominante em $\rho(T)$ em baixas temperaturas é dado pela $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$, onde o termo proporcional $\rho_{e-e} \propto AT^2$ e o coeficiente A mede a importância do espalhamento elétron-elétron, sendo próximo de seis a nove ordens de magnitude maior que num metal típico (como exemplo os alcalinos). De um modo geral, este fenômeno não influencia na resistividade para a zona de altas temperaturas.

1.3.3. *resistividade magnética* $\rho_m(T)$, aparece nos materiais magnéticos e como seu próprio nome indica se deve à interação dos elétrons de condução com os momentos magnéticos. Esta resistividade é tipicamente caracterizada por três regiões de temperaturas consideradas como:

1) Na região de altas temperaturas, $T > T_o$ (T_o é a temperatura de ordenamento), ou região paramagnética, os momentos magnéticos flutuam independentemente uns dos outros. Assim, a medida que a temperatura aumenta, também aumenta as flutuações dos momentos magnéticos devido ao incremento da energia térmica e por tanto a resistividade aumenta como é observado na curva experimental da resistividade, ver fig.1.5. Esta dispersão aparece do acoplamento entre os elétrons de condução e os momentos localizados dos átomos. A desordem total dos momentos localizados leva a resistividade a ter um valor constante como o descreve a curva de $\rho_m(T)$ do gráfico da fig.1.5. A contribuição magnética se reduz a contribuição devida às flutuações de spin desordenados, ρ_{fs} , apresentando uma saturação na região paramagnética que é característica deste fenômeno. Uma extrapolação na curva de $\rho(T)$ experimental, a partir da temperatura próxima de T_o até $T = 0$ nos permite obter a magnitude de ρ_{fs} , experimentalmente.

2) Na segunda região, $T=T_o$, os spins dos momentos magnéticos se encontram ordenados e a dispersão dos elétrons de condução diminui bruscamente provocando o aparecimento de uma anomalia que pode ser mais ou menos acentuada, dependendo da natureza de transição e da distorção induzida pela superfície de Fermi. Esta anomalia se apresenta nos compostos actínídeos, em geral antiferromagnéticos, e é bastante significativa, em particular nos valores elevados da resistividade elétrica indicando uma forte interação entre os elétrons f e os de condução. O ordenamento antiferromagnético pode levar ao aparecimento de um pequeno máximo na curva de $\rho(T)$, abaixo da temperatura de Néel T_N , devido à abertura de um gap próximo ao nível de Fermi [24].

3) Na terceira região, $T \ll T_o$.

Nesta região de temperaturas a resistividade magnética é dominada pela interação elétron-magnon. Esta interação é relevante na maioria dos compostos intermetálicos baseados em Cério (Ce) e Urânio (U), onde as flutuações de spin dos ions f se organizam em modos de propagação coletivos (chamados de magnons) dispersando aos elétrons de condução.

Há muitos estudos teóricos que tentam explicar este comportamento e relacionando-o com a estrutura magnética do material, de modo a fornecer informação sobre o tipo de ordenamento magnético do material.

A expressão matemática da contribuição dos magnons para a resistividade magnética, no caso de um antiferromagnético anisotrópico, foi obtida por S.N. Medeiros [25] a partir da expressão da resistividade dependente do campo magnético deduzida por Yamada e Takada [26]. Medeiros considerou o caso em que $H = 0$, $k_B T < \Delta$ e a relação relativística para a dispersão de elétrons por magnons antiferromagnéticos é $\omega = \sqrt{\Delta^2 + Dk^2}$, onde Δ é o gap de mágnons e D é a velocidade das ondas de spin. Com tais considerações, a equação para ρ_{SW} é dada por [25][27][28]:

$$\rho_{SW}(T) = B \left(\frac{\Delta}{k_B} \right)^{3/2} T^{1/2} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{k_B T}{\Delta} \right) + \frac{2}{15} \left(\frac{k_B T}{\Delta} \right)^2 \right], \quad (1.3.5)$$

sendo o coeficiente B relacionado à velocidade das ondas de spin por meio de $B \propto 1/D^{1/3}$

Por tanto, a resistividade magnética $\rho_m(T)$ para alguns compostos baseados em U ou Ce com ordem antiferromagnética como, exemplo o U_2Rh_2Sn a temperaturas muito menores que a temperatura de Néel, T_N é:

$$\rho_m = \rho_o + \rho_{SW} + AT^n, \dots\dots\dots(1.3.6)$$

Onde, o termo AT^n é a interação elétron-elétron e $1 < n \leq 2$.

Capítulo 2

2-Compostos intermetálicos U_2T_2X

2.1-Introdução

Neste capítulo apresenta-se uma revisão breve dos compostos isoestruturais U_2T_2X , onde T representa um metal de transição como, por exemplo: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir ou Pt, X representa um dos elementos In ou Sn e U representa o elemento urânio com camada **f** incompleta. Esta família consiste de 18 membros e foi descoberta independentemente por Mirambet et al [29] e Peron et al [30]. Ela tem atraído grande interesse nos últimos anos [31,32], por ser um sistema exemplar para estudar o fenômeno de *hibridização [33] dos elétrons 5f do U, sendo que a intensidade da hibridização pode ser sintonizada variando os elementos T e X. Como resultado, diversos estados fundamentais magnéticos são observados, particularmente o antiferromagnetismo no composto U_2Rh_2Sn [3], o paramagnetismo de Pauli no U_2Fe_2In [11], as flutuações de spin no U_2Pt_2In e o comportamento isolante Kondo U_2Ru_2Sn [2]. A distância U-U nestes compostos está próxima ao limite de Hill ($\sim 3.5 \text{ \AA}$) [34] podendo ser ao longo do eixo **c** ou no plano basal **ab**, dependendo dos elementos T e X. Portanto, esta família de compostos pode ser usada para estudar a influência do acoplamento direto **f-f** sobre a direção do momento magnético **f**. Permite ainda estudar a intensidade de hibridização entre os elétrons 5f e do ligante d, que controla a evolução do magnetismo através da série 2:2:1. Os primeiros trabalhos realizados essencialmente em amostras policristalinas de Urânio e Netúnio suscitaram grande interesse desde a sua descoberta há uma década. A estrutura cristalina destes compostos consiste de duas camadas alternadas, uma somente de átomos de U e a outra de átomos T e X. O tipo de arranjo tetragonal da estrutura cristalina desta família de compostos permitiu um estudo detalhado sob quais os fatores que determinam a anisotropia presente nas ligações, especialmente quando se quer estimar até que ponto a força da ligação é governada pela hibridização dos elétrons 5f-d.

* O grau de delocalização dos estados f devido à hibridização dos orbitais f com os orbitais dos átomos ligantes (d ou p) foi discutido por Koelling et al [33]. A superposição destes dois diferentes orbitais pode ser considerada como uma medida da hibridização (orbitais= funções de onda).

O problema mais importante em compostos de urânio é conhecer a natureza dos estados eletrônicos $5f$, que podem ser *localizados ou itinerantes*. Este comportamento dos elétrons $5f$ representa papel fundamental nas propriedades elétricas e magnéticas de sistemas de urânio. Como mencionado anteriormente o U tem camada $5f$ incompleta e, portanto possui momento magnético diferente de zero. Como consequência apresenta propriedades magnéticas que podem ser governadas por dois *mecanismos de delocalização* dos elétrons $5f$ [3]. O primeiro mecanismo, proposto por Hill 1970 [34], é por hibridização direta $5f(U)-5f(U)$. Em seu trabalho, Hill determina um valor da distância U-U (d_{U-U}) abaixo da qual os estados eletrônicos $5f$ tornem-se itinerantes. Esta distância, denominado limite de Hill, é igual a $d_H = 3,5\text{Å}$. A falha do critério (limite de Hill) de Hill reside no fato de apenas ter sido considerada a sobreposição direta entre os orbitais $5f(U)$ como único parâmetro a dominar a largura da banda $5f$. Com o estudo cada vez mais avançado dos compostos intermetálicos de U se tem verificado o aparecimento de novos compostos cujas propriedades físicas estão diretamente dependentes não da hibridização direta $5f(U)-5f(U)$, mas sim da hibridização $5f$ com ligantes (p e d). Este tipo de hibridização foi proposto por Koelling et. al [33] e foi bastante estudada em famílias iso-estruturais UT_3 , UX_3 e UTX (com T = metal de transição e X = metal) [33], levando em conta que d_{U-U} nestas famílias é quase constante. O segundo mecanismo de hibridização $5f(U)$ com os ligantes (d ou p) está relacionado com a distância interatômica d_{U-T} e d_{U-X} (pode ser observada na tabela 2.2.2) e d_H . Neste caso, a hibridização $5f-p(X)$ diminui à medida que aumenta o raio atômico dos elementos X, porém aumenta a localização dos estados eletrônicos $5f$. Para o caso da hibridização $5f-d(T)$, esta diminui à medida que ocorre a substituição de um elemento por outro da tabela periódica do mesmo grupo (VIII B) indo de esquerda para a direita. Como consequência, aumenta a localização dos elétrons $5f$. Essa redução da hibridização conduz o sistema de um estado fundamental não-magnético para um magnético, como pode ser visto na tabela 2.2.1.

Tabela 2.2.1: Resumo das propriedades físicas obtidas das amostras monocristalinas [31] da família U_2T_2X . Os compostos U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn (sombreados) são os de estudo nesta tese. O estado fundamental magnético designa-se pelas abreviaturas PP: paramagnético de Pauli, AF-antiferromagnético e FS-sistema com flutuações de spin.

T (In)	Metal de Transição (T)			X (Sn)	Metal de Transição (T)		
	Fe	Co	Ni		Fe	Co	Ni
I	?	PP $\gamma=32\text{mJ/molK}^2$	AF $\gamma=206\text{mJ/molK}^2$ $\mu=2,0 \mu_B/U$ $T_N \approx 14\text{K}$	E	PP	FS $\gamma=250\text{mJ/molK}^2$	AF $\gamma=172\text{mJ/molK}^2$ $\mu=2,30 \mu_B/U$ $T_N \approx 25\text{K}$
	Ru	Rh	Pd		Ru	Rh	Pd
N	?	FS $\gamma=280\text{mJ/molK}^2$	AF $\gamma=393\text{mJ/molK}^2$ $\mu=2,1 \mu_B/U$ $T_N \approx 37\text{K}$	T	PP IK.	AF $\gamma=131\text{mJ/molK}^2$ $\mu=2,41 \mu_B/U$ $T_N \approx 24\text{K}$	AF $\gamma=203\text{mJ/molK}^2$ $\mu=2,50 \mu_B/U$ $T_N \approx 41\text{K}$
		Ir	Pt			Ir	Pt
D		PP	FS $\gamma=850\text{mJ/molK}^2$	A		FS $\gamma=130\text{mJ/molK}^2$	AF $\gamma=334\text{mJ/molK}^2$ $\mu=2,03 \mu_B/U$ $T_N \approx 16\text{K}$
I				N			
O				H			
				O			

Tabela 2.2.2: Distância interatômica (A) dos compostos U_2T_2X . Dados publicados por Mirambet et al. (1993) [29].

Composto	$d_{U-U(1)}$	$d_{U-U(2)}$	$d_{U-U(3)}$	d_{U-X}	$d_{U-T(1)}$	$d_{U-T(2)}$	d_{T-X}
U_2Co_2In	3,431	3,531	3,866	3,228	2,699	2,810	2,886
U_2Rh_2In	3,605	3,647	3,962	3,331	2,762	2,933	2,947
U_2Ni_2In	3,572	3,602	3,859	3,361	2,772	2,847	2,919
U_2Pd_2In	3,752	3,766	3,989	3,388	2,838	2,998	3,003
U_2Fe_2Sn	3,446	3,500	3,832	3,211	2,674	2,809	2,852
U_2Ru_2Sn	3,558	3,562	3,936	3,303	2,743	2,892	2,914
U_2Co_2Sn	3,505	3,531	3,821	3,220	2,700	2,823	2,861
U_2Rh_2Sn	3,630	3,703	3,932	3,320	2,767	2,937	2,952
U_2Ni_2Sn	3,691	3,580	3,794	3,256	2,772	2,871	2,874
U_2Pd_2Sn	3,785	3,778	3,966	3,383	2,840	3,004	2,994

2.2-Estrutura cristalográfica dos compostos U_2T_2X

Os resultados da determinação da estrutura cristalina por difração de raios X, indicam que estes compostos se cristalizam na estrutura tetragonal do tipo U_3Si_2 (grupo espacial $P4/mbm$). Somente os compostos U_2Ir_2Sn , U_2Pt_2Sn e U_2Pt_2In se cristalizam na estrutura do tipo Zr_3Al_2 (grupo espacial $P4_2/mnm$) [35, 36], a qual é uma superestrutura (eixo c dobrado) do tipo U_3Si_2 . Para U_3Si_2 as posições dos átomos U são ocupadas pelos átomos de U(U_{II}) e X(U_I), as posições dos átomos de Si são ocupadas pelos átomos T(Si) (ver tabela 2.2.3) [29].

Tabela 2.2.3- Posições cristalográficas ocupadas pelos átomos dos compostos U_2T_2X que cristalizam segundo a estrutura U_3Si_2 .

U_3Si_2	U_2T_2X				
U_I	X	2a	(0,0,0)	(1/2,1/2,0)	
U_{II}	U	4h	$\pm(x,x+1/2,1/2)$	$\pm(x+1/2,-x,1/2)$	$x \approx 0,17$
Si	T	4g	$\pm(y,y+1/2,0)$	$\pm(y+1/2,-y,0)$	$y \approx 0,37$

Como se pode observar na figura 2.2.1 temos duas células unitárias da estrutura U_2T_2X , que consistem em duas camadas de planos alternados: uma camada contendo somente átomos U(U_{II}) e outra contendo átomos de T(Si) e X(U_I). A camada de átomos de Urânio, plano basal, corresponde à metade do eixo cristalográfico c , a qual está separada a uma distância ($d_{U-U(I)}$) da outra camada de átomos de urânio. Os átomos que existem por célula unitária são (ver tabela 2.2.1):

- 4 átomos de U no plano (002) no interior da célula unitária, ocupando a posição 4h, uma das duas posições correspondentes aos átomos de Urânio U(U_{II}) na estrutura do U_3Si_2 .
- 4 átomos T nos planos (000) e (001) que ocupam as posições 4g, correspondente aos átomos Si,
- 1 átomo de X nos vértices da célula unitária e 1 nos centros das faces (000) e (001) ocupando a posição 2a correspondentes à outra posição do U(U_I) na estrutura do U_3Si_2 .

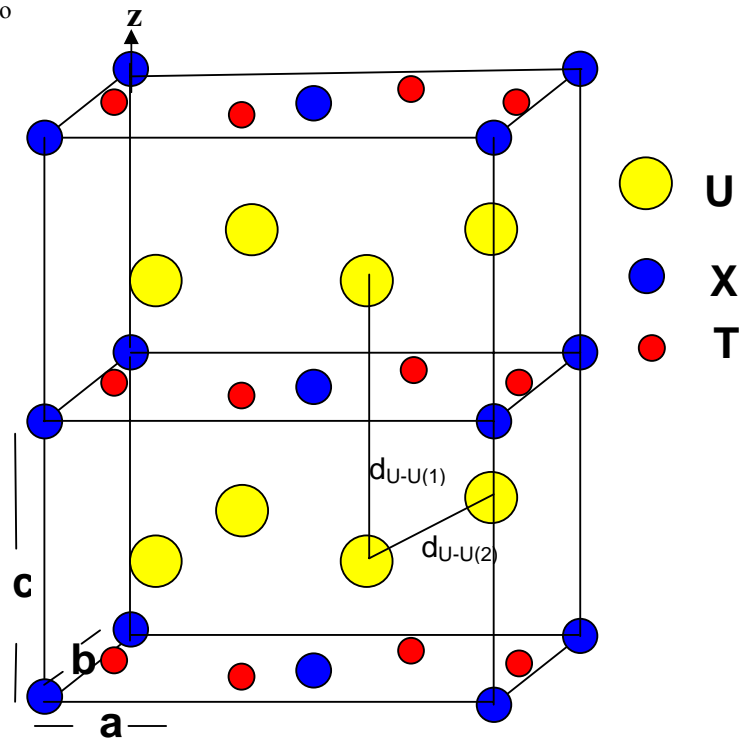


Fig.2.2.1. Representação esquemática da estrutura tetragonal U_2T_2X de tipo U_3Si_2 . Estão representadas duas células unitárias contendo 4 fórmulas unitárias.

Como podemos observar da fig.2.2.2 que ao projetar o plano (a,b) ao longo do eixo- c , encontramos o empacotamento dos planos atômico perpendiculares ao eixo cristalográfico c na seqüência (T, X)-U-(T, X)-U, com posições $z = 0$ e $z = 1/2$, respectivamente. Podemos visualizar esta estrutura como um empacotamento de dois poliedros diferentes. O prisma trigonal $[U_6]$, é formado por seis átomos de U que se encontram ao redor de cada átomo T, o qual é comprimido em altura. As dimensões relativas do $[U_6]$ dependem da natureza do elemento (T) localizado no centro deste prisma [37]. O prisma tetragonal $[U_8]$ está formado por oito átomos de U que se encontram ao redor de cada elemento X localizado no centro do $[U_8]$.

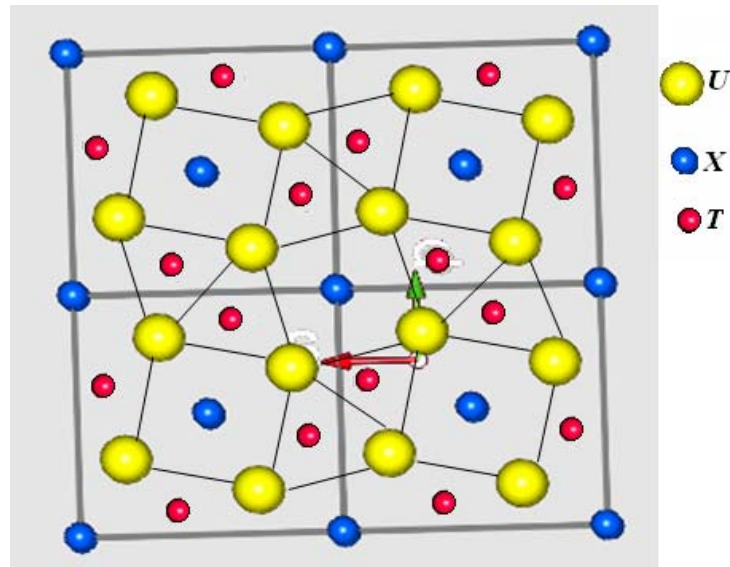


Fig.2.2.2. Projeção da estrutura tetragonal U_2T_2X no plano cristalográfico (a, b). A seta de cor vermelha indica o eixo a e a verde o eixo b .

Através da fig.2.2.3 observa-se em detalhe a vizinhança dos átomos de U, onde cada átomo de U tem 7 átomos vizinhos de U mais próximo: 5 localizados dentro do mesmo plano basal (a, b) e dois ao longo do eixo c. Detalhadamente explicaremos os 3 tipos de átomos U nas vizinhanças mais próximas:

- Os dois átomos ao longo do eixo c (ver fig.2.2.1), separados por uma distância média interurania $d_{U-U(1)}$, correspondente ao parâmetro c da rede cristalina.
- Um átomo no plano basal, à distância média interurania $d_{U-U(2)}$ que é ligeiramente maior à $d_{U-U(1)}$ para os compostos U_2T_2In e provavelmente menor que a $d_{U-U(1)}$ para os compostos U_2T_2Sn .
- Quatro átomos no plano basal com distância $d_{U-U(3)}$ superior às $d_{U-U(1)}$ e $d_{U-U(2)}$.

A determinação da estrutura cristalina dos compostos U_2Fe_2Sn e U_2Rh_2Sn mostram que as distâncias U-U são intensamente influenciadas pela natureza dos elementos de transição (T). Em particular, algumas distâncias dentro do composto U_2Fe_2Sn são menores que a distancia crítica de Hill. Este é um resultado interessante para as propriedades físicas dos novos compostos ternários (U_2Fe_2Sn e U_2Rh_2Sn).

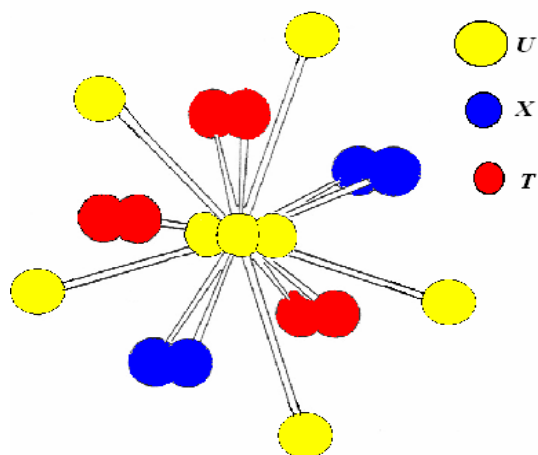


Fig.2.2.3. Representação esquemática da vizinhança de um átomo U na estrutura tetragonal U_2T_2X .

Para estes compostos ternários com estanho U_2T_2Sn , seus parâmetros da célula unitária e as distâncias médias interatômicas em função do raio metálico r_T dos elementos de transição [38] são apresentados nas figuras 2.2.4 e 2.2.5, respectivamente. Como se pode mostrar na fig.2.2.4, à medida que o r_T aumenta o parâmetro cristalográfico a aumenta linearmente e o parâmetro cristalográfico c decresce para os elementos de transição da série 3d, mas aumenta para os da série 4d. A presença de uma subrede de duas dimensões (T, Sn) perpendicular ao eixo cristalográfico c , explica imediatamente a dependência do parâmetro a . Nós podemos também observar na fig.2.2.5 que a distância média d_{T-Sn} aumenta linearmente com r_T e é sempre menor que a soma dos raios metálicos (por exemplo a $d_{Ni-Sn} = 2.838 \text{ \AA}$ para U_2Ni_2Sn e a $d_{Pd-Sn} = 2.966 \text{ \AA}$ para U_2Pd_2Sn , enquanto que $r_{Ni} + r_{Sn} = 2.869 \text{ \AA}$ e $r_{Pd} + r_{Sn} = 2.999$). O fato do parâmetro c e o volume da célula unitária decrescerem dentro da seqüência U_2Ni_2Sn - U_2Co_2Sn - U_2Fe_2Sn não pode ser explicado somente com base no arranjo dos átomos, mas sim em fatores eletrônicos que possivelmente são responsáveis por este comportamento.

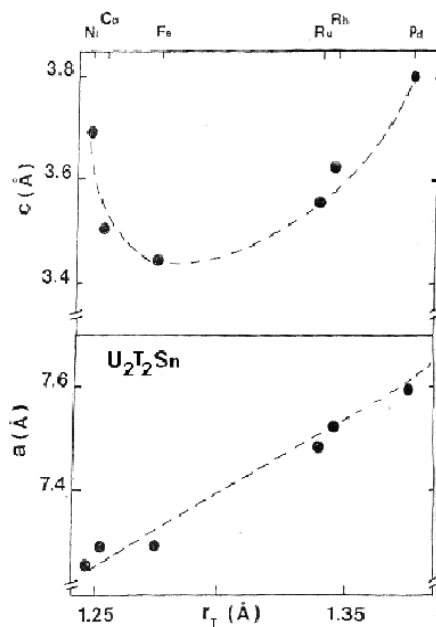


Fig.2.2.4. Dependência dos parâmetros da célula unitária com os raios metálicos de elemento T dos compostos U_2T_2Sn .

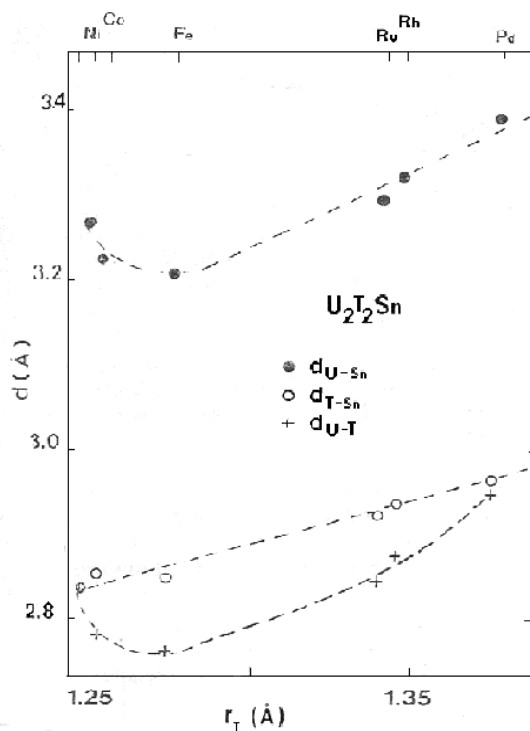


Fig.2.2.5. Dependência das distâncias média com os raios metálicos de elemento T dos compostos U_2T_2Sn .

Nas fig.2.2.4 e 2.2.5, observamos que o parâmetro c e as distâncias médias d_{U-Sn} e d_{U-T} exibem uma variação similar em função de r_T . Isto indica uma intensa hibridização entre os orbitais 5f de urânio com aqueles dos átomos de seu entorno (os orbitais d e p), em particular para o U_2Fe_2Sn . Esse comportamento pode ser observado a partir da fig.2.2.5, para todos os compostos de distância media d_{U-Sn} que é sempre maior que a d_{U-T} . Isto é devido ao tamanho do elemento T comparado ao átomo de estanho ($r_{Sn}=1.623\text{\AA}$).

A distância media d_{U-U} ao longo do eixo c , para todos os compostos U_2T_2Sn é maior que a distância crítica de Hill ($\sim 3.50\text{\AA}$). Portanto pode ocorrer o comportamento antiferromagnético ou ferromagnético [34]. Salvo para o composto U_2Fe_2Sn , no qual a d_{U-U} é menor que a distância critica de Hill, de modo que o estado fundamental é paramagnético. A superposição entre os orbitais 5f do U, para valores d_{U-U} abaixo do limite de Hill dificulta o estabelecimento da ordem magnética [29]

2.3-Resistividade elétrica do composto de U_2Rh_2Sn

A dependência da resistividade elétrica com a temperatura da amostra policristalina do U_2Rh_2Sn é mostrada na fig.2.3.1. Estes resultados são encontrados nas Refs. [3] [39] Nossos resultados são muito semelhantes, como mostraremos no cap.4. Na região de altas temperaturas, ver fig.2.3.1a a curva de $\rho(T)$ vs T tem um comportamento típico de sistemas Kondo Concentrados, com a $\rho(T)$ variando muito pouco com a temperatura entre 300K e 100K. Em torno de 60K $\rho(T)$ apresenta um forte arredondamento na curva, que é em geral associado ao efeito Kondo influenciado por efeitos de Campo Cristalino. Abaixo de 60K, a resistividade cai rapidamente até atingir T_N aproximadamente em 23K. A anomalia (T_N) é melhor visualizada na fig.2.3.1b, e é associada a um ordenamento antiferromagnético (AF) no eixo c da estrutura cristalina deste composto.

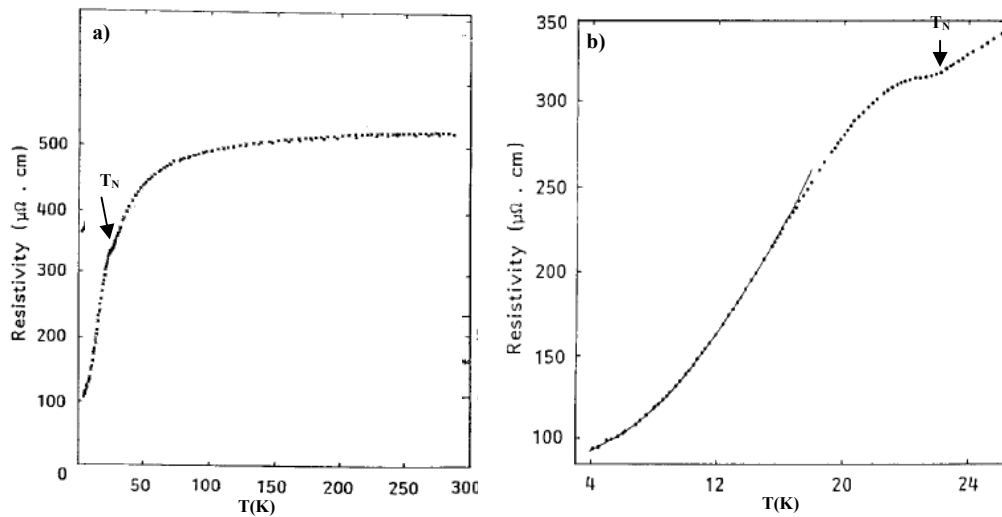


Fig.2.3.1. Resistividade elétrica vs temperatura do composto U_2Rh_2Sn . **a)** Apresentamos a resistividade no intervalo de temperatura de 4K até 300K. **b)** apresentamos a ampliação da curva $\rho(T)$ vs T no intervalo de temperaturas ente 4K e 25K e o ajuste pela lei quadrática, abaixo de 18K.

Segundo Nakotte et al.[3] a forma da anomalia em $\rho(T)$, apresentando um pequeno máximo abaixo de T_N , indica possivelmente a formação de um gap na superfície de Fermi devido ao ordenamento antiferromagnético. Este tipo de comportamento foi muito estudado na literatura em terras raras, principalmente no Tb e Dy, nos quais é possível observar uma mudança extraordinária na resistividade associada ao ordenamento magnético. No trabalho realizado por R.J.Elliot e F.A Wedgwood [40] é mostrado que com o surgimento de ordem magnética com periodicidade deferente da rede cristalina pode provocar a abertura de um forte “gap” na superfície de Fermi, na direção perpendicular ao eixo c do cristal. Este fenômeno é denominado formação de fronteiras de super-rede, e provoca anomalias acentuadas na resistividade elétrica na direção do eixo c . No plano basal, esta anomalia não é observada em geral.

Infelizmente, no caso U_2Rh_2Sn , não obtivemos informações sobre medidas de resistividade elétrica nos diferentes eixos cristalinos. Temos dados em amostras policristalinas, onde a média nos eixos deve ser considerada e, portanto a anomalia fica um pouco suavizada. No nosso trabalho utilizamos uma amostra mono-cristalina, mas não orientada, o que não nos permite realizar esta caracterização.

O Disprósio é o metal mais adequado para o estudo dos efeitos da fronteira de superzona. Ele exibe um ordenamento magnético helicoidal de 86K até a temperatura de Néel $T_N = 178\text{K}$, como mostra a curva $\rho(T)$ vs T, da fig.2.3.2. A figura mostra uma pronunciada anomalia na curva de $\rho(T)$ medida na direção do eixo **c**, que não é observada na curva medida no plano basal (a,b). A aplicação de campo magnético, **B** no plano basal (**ab**) destrói o ordenamento helicoidal, transformando-o em um ordenamento ferromagnético simple [40].

Du Plessis et al [39] ajustaram a curva de $\rho(T)$ vs T do $\text{U}_2\text{Rh}_2\text{Sn}$, abaixo de 18K (ver fig.2.3.1b) pela lei quadrática da forma $\rho_{e-e}(T) = \rho_0 + AT^2$, sugerindo que a resistividade é dominada pelo espalhamento elétron-elétron nesta região de temperatura.

O termo quadrático (AT^2) é dominante nos materiais férmion pesados. Existe um “scaling” importante entre o coeficiente A e γ^2 , onde γ é o fator de Sommerfeld do calor específico, para todos os compostos férmions pesados. A razão universal, A/γ^2 , conhecida como relação de Kadowoki e Wood [41] está próxima do valor $10^{-5} \mu\Omega\text{-cm mJ}^{-2} \text{mol}^2\text{K}^2$ para os férmion pesados. Ainda a validade universal deste comportamento é duvidosa nos materiais com estado fundamental magnético, pois a anisotropia da estrutura magnética e as excitações magnéticas podem levar a diferentes valores de A em diferentes direções [42]. O valor experimental da razão universal A/γ^2 encontrado para o $\text{U}_2\text{Rh}_2\text{Sn}$ é próximo ao valor citado acima ($\sim 0,93 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{-cm mJ}^{-2} \text{mol}^2\text{K}^2$).

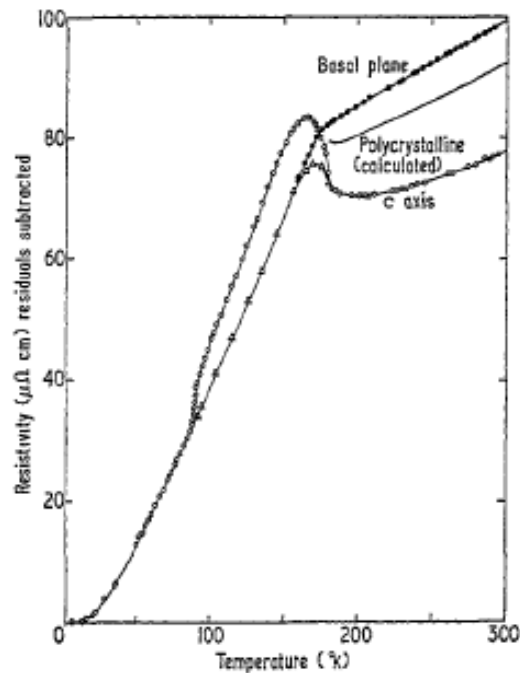


Fig.2.3.2: Resistividade elétrica vs temperatura do elemento, Dy. As curvas com símbolo: (•) representa a resistividade no plano basal sem campo magnético (B), (◦) representa a resistividade no eixo *c* com $B = 0$, (Δ) representa a resistividade no eixo *c* com a componente da superzona de fronteira subtraída e (—) representa a resistividade calculada desta amostra policristalina.

2.4-Calor específico U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn :

Na figura 2.4.1, se mostra a dependência do calor específico dos compostos U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn com a temperatura. Para o U_2Rh_2Sn a transição antiferromagnética é manifestada por um máximo pronunciado próximo de 25 K, o qual é fortemente afetado por um campo magnético aplicado de 5T. Acima da transição magnética (25K), o calor específico pode ser descrito usando o modelo de Debye, que é denotado por uma linha sólida **a**. Diferentes valores do γ nas regiões de ordem magnética e paramagnética pode ser outro indício da formação de uma super-rede limitada por K_z na superfície de Fermi devido à periodicidade extra criada pelo ordenamento antiferromagnético. Em baixas temperaturas a extrapolação dá um valor baixo de $\gamma \sim 131 mJ / mol K^2$. A estimativa da contribuição não magnética para o ajuste do calor específico do U_2Rh_2Sn , a baixas temperaturas, fornece um limite superior para a entropia magnética de cerca de $0.8R \ln 2$. Para uma estimativa mais confiável da contribuição

da rede para o calor específico, foi útil o estudo do composto não magnético do U_2Ru_2Sn , mas este estudo resultou ser insatisfatório. Especialmente a baixas temperaturas, o U_2Ru_2Sn exibe uma pente em $C/T \times T^2$ menor do que o U_2Rh_2Sn . Isto indica uma certa rigidez da rede cristalina, ou temperatura de Debye alta do U_2Ru_2Sn . Apesar disto, subtraindo a contribuição da rede utilizando o U_2Ru_2Sn , se obtém um valor para a entropia magnética do U_2Rh_2Sn de cerca de $0.45 R \ln 2$ a 35 K

Finalmente, Nakotte et al [3] faz a consideração sobre a existência ou não de um termo experimental adicional contribuindo para o calor específico. Segundo ele comenta, a interação elétron-mágnon pode contribuir para o calor específico e a resistividade, dando origem a termos exponenciais adicionais. Entretanto ele não chega a uma conclusão explícita sobre isto. Apenas comenta que um valor considerável para este termo no U_2Rh_2Sn está excluído.

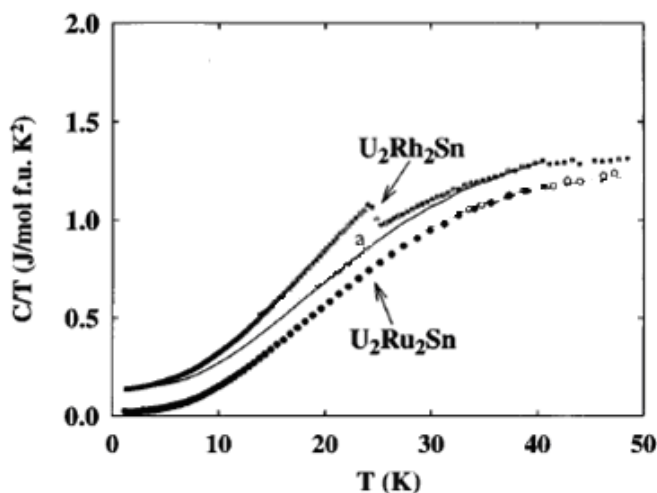


Fig.2.4.1. Dependência do calor específico com a temperatura para o composto U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn . A linha sólida *a* representa a extrapolação do modelo de Debye, que contribui para a rede do calor específico. As setas para os compostos U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn , indicam respectivamente a temperatura de Néel (T_N) e a inclinação da pente β .

2.5-Estrutura Magnética dos compostos U_2Rh_2Sn

A derivação de todas as estruturas magnéticas possíveis com vetor de onda $\mathbf{k} = (0,0,1/2)$ para os compostos intermetálicos de estequiometria 2:2:1 que se cristalizam no grupo espacial $P4/mbm$, foi efetuado por Bourée et al. (1994) [43]. Existem 10 representações irreduzíveis do grupo magnético, duas das quais possuem momento magnético nulo na

posição dos átomos actinídeos fixados pela simetria. Entre as oitos restantes (ver fig. 2.5.1) quatro delas (Γ_1 , Γ_3 , Γ_5 e Γ_7) correspondem a estruturas magnéticas não colineares, três são colineares (Γ_2 , Γ_8 e Γ_9) com os momentos magnéticos paralelos ao eixo c e a última, Γ_{10} , é também colinear, mas com os momentos paralelos ao plano (a,b) .

O tipo de estrutura magnética de nosso composto U_2Rh_2Sn mostrada pela difração de nêutrons de pó, a qual foi efetuada por H. Nakotte et al. (1996) [3] é provavelmente obtida para uma das configurações magnéticas, Γ_8 ou Γ_{10} , indicando que duas reflexões magnéticas, que correspondem aos planos cristalográficos (101) e (111), são compatíveis com os dois tipos de ordenamento magnético. A difração de nêutrons mostra que estas estruturas magnéticas aparecem abaixo da $T_N = 25K$, e consistem do eixo- c duplicado e duas camadas de átomos de urânio com momentos magnéticos antiparalelos. Além disso, para este composto, somente as configurações Γ_8 e Γ_{10} podem dar origem ao pico magnético mais intenso que corresponde ao plano (111). Γ_8 representa uma configuração colinear de momentos magnéticos de urânio antiparalelos, arranjados ao longo do eixo c (como pode ser visto na fig.2.5.2) e Γ_{10} representa uma configuração colinear de momentos magnéticos de U no plano basal. Ambas as configurações sugerem uma anisotropia uniaxial, a qual é consistente com a análise da resistividade elétrica e do calor específico.

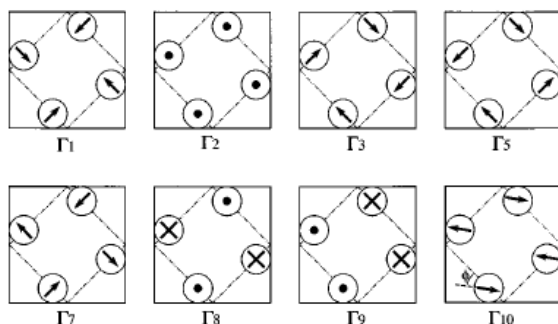


Fig.2.5.1. Possíveis estruturas magnéticas com vetor de onda $\mathbf{k} = (0,0,1/2)$ para os compostos intermetálicos 2:2:1, no grupo espacial $P4/mbm$ [43], projetadas no plano basal. As setas, pontos e cruzes representam, respectivamente, os momentos de U dirigidos segundo o plano basal, paralelos e antiparalelos ao eixo c da estrutura tetragonal.

O refinamento dos mínimos quadrados realizado na ref.[11] para o espectro de difração de nêutrons do composto U_2Rh_2Sn resulta na configuração Γ_8 , com um valor

reduzido de momento magnético por átomo de urânio, $0,38 \mu_B /U$. Isto indica que os momentos magnéticos ordenados da camada 5f são drasticamente reduzidos comparado com o valor do momento magnético livre da regra de Hund de $\sim 3.2 \mu_B$ para ambos átomos de U^{3+} e U^{4+}

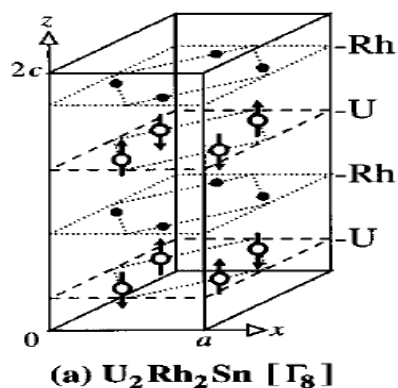


Fig.2.5.2. Estruturas magnéticas correspondente á representação irreduzíveis Γ_8 do grupo espacial magnético do U_2Rh_2Sn . A célula unitária magnética contém duplo eixo cristalográfico c. Os momentos magnéticos do átomo de urânio são representados por setas em direções antiparalelas. E os círculos preenchidos e vazios representam os átomos do Rh e do U, respectivamente.

2.6-Isolante Kondo

Os materiais denominados isolantes Kondo (IKs) são semicondutores ou semimetais com um (pseudo) gap extremamente estreito, tipicamente da ordem de 1 a 10 MeV. Em altas temperaturas (em torno de 100K) eles se comportam como metais. Os isolantes Kondo são em geral compostos intermetálicos contendo terras raras e actínidos na sua estequiometria e se tornam semicondutor a temperaturas muito baixas. No entanto, eles não são semicondutores ordinários devido que o gap resulta da interação de muitas partículas, entre os elétrons de condução e os elétrons localizados (impurezas) da camada f incompleta. A temperaturas suficientemente altas ($T > 100K$) este material se comporta como férmion pesado metálico, pois suas propriedades termodinâmicas são descritas por um modelo de gás de elétrons com massa efetiva renormalizada. Mas temperaturas ele exibe um pequeno gap em seu espectro de excitação e se comporta como um semicondutor de gap estreito (tipicamente $\Delta \sim 100K$).

Parâmetros externos aplicados nestes materiais como a pressão e campo magnético podem induzir o desaparecimento do estado “isolante Kondo” como exemplo já foi demonstrado pelo grupo LANL que a aplicação de altos campos magnéticos no $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ destruiu esse estado. Na tabela 2.2.4 se mostram alguns destes materiais IKs e suas respectivas energias de ativação (Δ).

Composto	$\Delta(\text{K})$
CeNiSn	3
CeRhSb	7
$\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$	42
$\text{Ce}_3\text{Sb}_4\text{Pt}_3$	475
$\text{Ce}_3\text{Fe}_4\text{P}_{12}$	1500
SmB_6	27
TmTe	3500
YbB_{12}	62
$\text{UFe}_4\text{P}_{12}$	170
$\text{U}_3\text{Sb}_4\text{Ni}_3$	1200
$\text{U}_3\text{Sb}_4\text{Pd}_3$	1300
$\text{U}_3\text{Sb}_4\text{Pt}_3$	900
UNiSn	700
UPtSn	2000
FeSi	300

Tabela 2.2.4-Isolantes de Kondo (IKs): Δ é a energia de ativação, em graus Kelvin, determinada por medidas de transporte. Todos estes compostos, com exceção do CeNiSn (sistema ortorrômbico), têm estrutura cúbica [44].

Ordem magnética é encontrada em alguns semicondutores Kondo (IKS), como, por exemplo, nos compostos: TmSe, TmTe e UNiSn, que apresentam um ordenamento antiferromagnético em $T_N \approx 6.5\text{K}$, 0.4K e 47K , respectivamente [45,46,47]; enquanto o

UFe₄P₁₂ apresenta um ordenamento ferromagnético em $T_c = 3.1\text{K}$ [48]. Já o UNiSn é um material semiconductor paramagnético à temperaturas altas ($T > 47\text{K}$).

Dois modelos têm sido usados para descrever os isolantes de Kondo. O primeiro trata a rede Kondo como semi-cheia, em que a metade dos momentos magnéticos, que aparentemente estão localizados na rede, são livres para se juntar aos elétrons de condução (que se comportam como férmions pesados), ficando a rede carregada positivamente e os elétrons carregados negativamente.

O segundo modelo trata o isolante Kondo como uma rede Anderson [49,50,51,52,53,54] no qual cada sítio tem um orbital localizado que se hibridiza com os elétrons da banda de condução. Uma dupla ocupação dos orbitais localizados tem um custo energético, devido à forte repulsão Coulombiana, dada por U . Em todo sistema semicheio, no qual existem dois elétrons por sítio (na rede), é um isolante à temperatura zero. Este modelo descreve, dois diferentes regimes. No regime Kondo, a energia da banda está localizada bem abaixo do nível de Fermi. Neste caso, a ocupação do nível local é muito próxima de um, e flutuações da carga dentro e fora do orbital localizado são insignificantes. Por outro lado, no regime de valência mista, a energia do orbital localizado está muito perto do nível Fermi, e os elétrons podem pular dentro e fora do orbital localizado. Como resultado, as flutuações são importantes e a média da ocupação do orbital localizado é inferior a um.

2.6.1-Isolante Kondo Sob Pressão

O principal efeito da aplicação de pressão nos sistemas isolantes Kondo (IKs) é a variação dos parâmetros de rede e conseqüentemente do volume da célula unitária nestes sistemas, possivelmente a pressão dá origem às flutuações de valência dos elétrons f devido a uma fraca hibridização dos elétrons da banda de condução com os elétrons f . O caráter bem conhecido das flutuações dos momentos f e suas variações de valência [66,55] sugere que a variação de volume da rede cristalina com a aplicação de pressão induz a diferentes configurações do elétron f . Uma comparação é feita entre os compostos IKs de estrutura cúbica baseados em Yb, Sm e Ce.

Os sistemas SmB₆ [56] e o YbB₁₂ [57] foram temas de grande interesse na literatura. Há 25 anos, com o surgimento recente de vários novos exemplos de comportamento de IK, especialmente nos compostos baseados em Ce e U, este tema foi revitalizado [58,59,60]. A pesquisa disponível tem feito aumentar o entendimento do gap de energia que separa as

bandas preenchidas e vazias, que se forma em baixas temperaturas, é devido à hibridização dos elétrons f com os elétrons de condução [61,62,63,64,65].

Um atraente parâmetro ainda pouco considerado no estudo dos IKs é o efeito com a pressão hidrostática. As medidas da resistividade sob pressão no SmB_6 e $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ [66,67] indicam que a pressão suprime o gap uniformemente enquanto o efeito oposto tem sido encontrado no $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ [68]. Apesar de intensos esforços para entender a influência da pressão hidrostática (P) nos sistemas fêrmion pesados [69,70], ainda não existe um cenário uniforme para descrever um dE_g/dp (E_g é a energia do gap) positivo (Ce) ou negativo (Sm ou Yb) nos sistemas fortemente correlacionados.

A questão abordada na investigação dos IKs com aplicação de pressão, é como este parâmetro de controle modifica os efeitos de muitos corpos, conduzindo à abertura de um gap semiconductor ou fechando este gap dependendo da natureza destes compostos.

2.6.2-Resistividade do composto Isolante Kondo $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$

O composto $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ é denominado Isolante Kondo porque seu comportamento a baixas temperaturas é semelhante a um material semiconductor. As propriedades elétricas e magnéticas do $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$, como a resistividade elétrica, o calor específico e a susceptibilidade magnética, fornecem informações da energia do gap, assim como do estado magnético do material. Em estudos anteriores, Havela et al.,1995 [1] identificou que este composto é um material fracamente paramagnético. Mais tarde Menon et al.,1998 [2] classificou este material como o primeiro semiconductor Kondo ou isolante Kondo (IKs) tetragonal entre os compostos baseado em Urânio. As medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ dos compostos IKs mostram dois tipos de comportamentos. O primeiro tipo a resistividade elétrica $\rho(T)$ de materiais, como por exemplo, $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ [71] e YbB_{12} [72], cresce exibindo uma lei exponencial $\rho(T) \propto e^{\Delta/k_B T}$ com o decréscimo da temperatura. Para o segundo tipo de comportamento $\rho(T)$ para materiais como o CeRhSb [73,74,75] e CeNiSn [75], aumenta com o decréscimo da temperatura, passa por um extenso máximo e depois decresce rapidamente passando por um mínimo, voltando novamente a aumentar devido à abertura de um gap em temperaturas ainda mais baixas. As medidas de $\rho(T)$ no intervalo de temperaturas entre 4K e 300K para o composto $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ apresentadas na ref. [2], mostram que a $\rho(T)$ é característico do segundo tipo de comportamento associado com os semicondutores Kondo. Além disso, também analisamos os resultados estendidos das medidas da $\rho(T)$ até 1.4K da ref. [76].

A fig.2.6.1 mostra a dependência da resistividade elétrica com a temperatura da ref.[2], no intervalo 4K até 300K, para duas amostras preparadas em forma policristalinas de U_2Ru_2Sn designadas como U_2Ru_2Sn (I) e U_2Ru_2Sn (II). Onde (I) e (II) refere-se a pureza do elemento Ru utilizado, veja detalhes na figura 2.6.1. Para efeito de comparação é apresentado o isoestrutural Th_2Ru_2Sn que apresenta um comportamento tipicamente metálico. Além disso, a fig. mostra claramente que a resistividade do material é muito sensível ao grau de pureza de seus constituintes. Entretanto, não é o objetivo deste trabalho discutir tais efeitos. Apenas lembramos que a amostra que estudamos nesta tese foi preparada com os elementos de mais alta pureza.

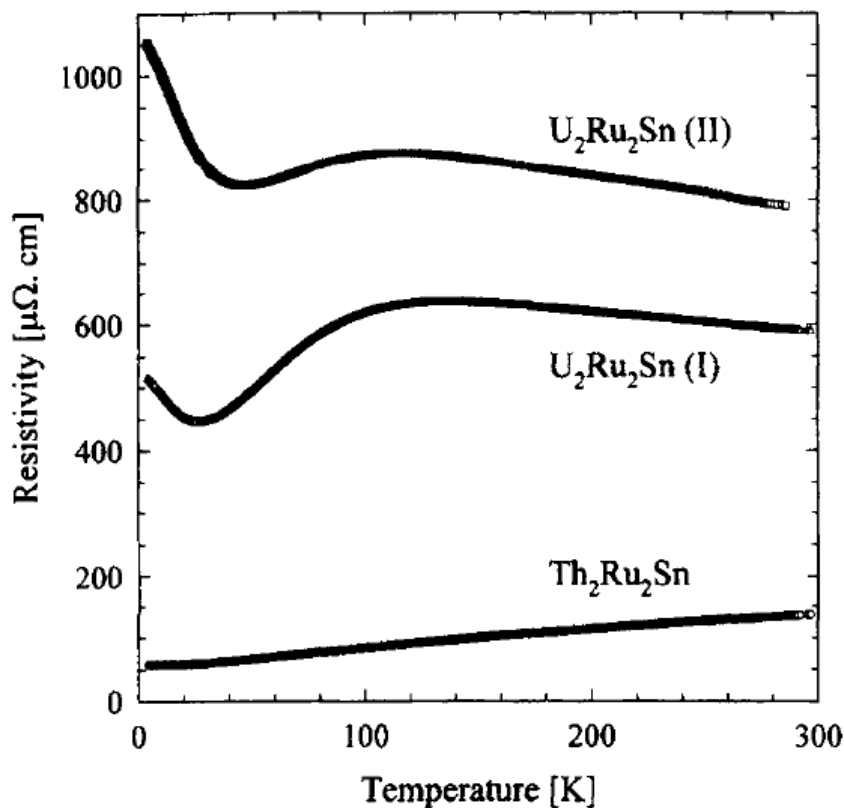


Fig.2.6.1. Resistividade elétrica dos compostos U_2Ru_2Sn (I) (com Ru 99.99% wt), U_2Ru_2Sn (II) (com Ru 99.9 % wt) e Th_2Ru_2Sn em função da temperatura [2].

A fig.2.6.2, mostra a dependência da resistividade com a temperatura para o U_2Ru_2Sn (I). Esta resistividade foi ajustada com leis diferentes em duas regiões distintas. A primeira é entre 300K e 160K, que mostra um comportamento logarítmico com uma pendente negativa, mostrado no ajuste de linha sólida denominada de A. Este comportamento é devido ao

espalhamento inelástico dos elétrons de condução pelos spins da camada 5f dos átomos de Urânio. Para realizar o ajuste **A** entre 160K e 300K, que é na região de altas temperaturas, utilizaram a seguinte equação:

$$\rho = \rho_0 - \rho_K \ln T \quad (2.6.1.1)$$

Onde: ρ_0, ρ_K , são os parâmetros do ajuste e têm valores de 586 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ e 53 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, respectivamente.

Para a segunda região, abaixo de 30K a resistividade cresce e essa subida é ajustada (ver fig.2.6.2) por um comportamento característico semicondutor Kondo dependente de uma energia de ativação tipo:

$$\rho(T) = \rho_g \exp\left(\frac{\Delta}{Tk_B}\right) \quad (2.6.1.2)$$

Onde : ρ_g é o coeficiente, Δ a energia de ativação e k_B a constante de Boltzman.

O gráfico inserido na fig.2.6.2. exibe o $\ln\rho$ vs $1/T$. As duas linhas sólidas designadas como **B** e **C** são ajustadas no intervalo de temperatura de 13K até 20K e 4K até 6K, respectivamente. Os ajustes das linhas sólidas **B** e **C**, fornecem as energias de ativação de 1.86K e 0.18K, as quais correspondem a cada intervalo de temperatura. Deste modo, o gap de energia parece diminuir com o decréscimo da temperatura, razão pela qual ainda não é bem conhecida.

Para o caso das amostras com menos purezas ($\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn(II)}$), uma análise semelhante também é realizada, resultando valores de gap de energia duas vezes maior que os da amostra de alta pureza. Uma possível explicação é devido ao aumento da resistividade do composto de menor pureza e à presença de pequenas quantidades de cargas residuais atribuídas as impurezas possivelmente localizadas na região gap semicondutor.

Comparando a resistividade do $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn(I)}$ (no intervalo de 4K-300K) com os valores da resistividade reportados na ref. [76] que é para o mesmo composto, mas no intervalo de 300K até 1.5K, o gap encontrado para este está em melhor concordância com os valores do gap anteriormente.

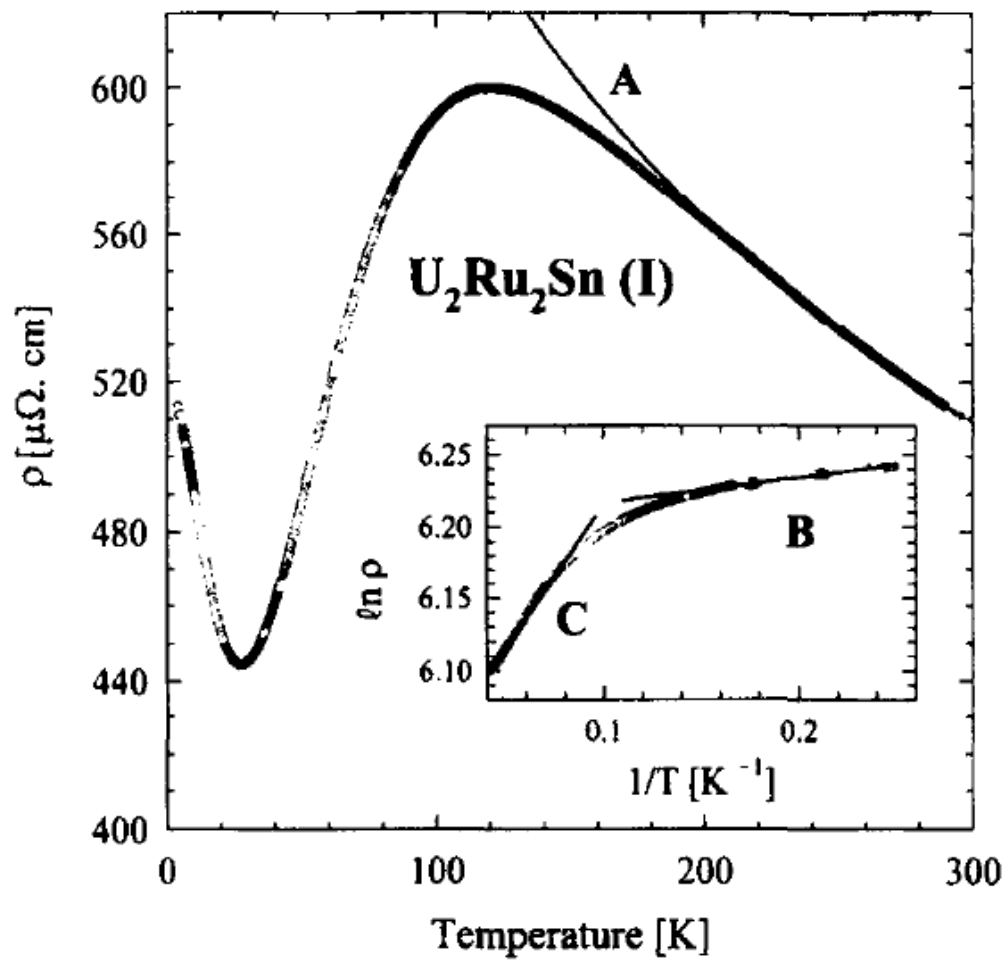


Fig.2.6.2. Resistividade elétrica do U_2Ru_2Sn (I) (com Ru 99.9 % wt) em função da temperatura. Onde a linha sólida A mostra o ajuste logarítmico ($-\ln T$) a altas temperaturas. E na figura inserida exibe duas retas C e B, que são ajustadas com a lei exponencial ($\sim \exp(\Delta(K)/T)$).

No capítulo seguinte apresentaremos brevemente o procedimento experimental e o aparelho experimental que foi utilizado nas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura.

Capítulo 3

Métodos Experimentais

Neste capítulo descreveremos o processo de síntese das amostras monocristalinas, os resultados da caracterização por difração de raios X e por nêutrons, realizadas no Centro de Estudos Nucleares de Grenoble (CENG) pela Dra. Laura Cristina de Jesus Pereira, para seu trabalho de tese de doutorado no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) em Sacavém [11]. Pedacos de monocristais U_2Ru_2Sn e U_2Rh_2Sn , foram enviados ao grupo de Supercondutividade do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) para realizar estudos sob altas pressões nestes compostos. Para este trabalho, realizamos medidas de resistividade AC no intervalo de temperaturas de 1,5K até 300K e pressões de até 36kbar. Assim descreveremos de forma breve todo o aparato experimental utilizado no laboratório e as etapas de montagem das amostras para as medidas de resistividade sob pressão.

3.1 Sintetização das amostras

Existem três técnicas de crescimento de monocristais bem sucedidas e que são amplamente utilizadas para a preparação dos compostos intermetálicos. Entre estas técnicas, duas foram utilizadas na preparação dos compostos U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn , a técnica de Czochralski e a de mineralização [77].

Em geral para a técnica de Czochralski existem variados métodos de aplicação como a levitação do fundido. Mas todos estes métodos consistem basicamente na formação de um cristal de material muito puro, em forma cilíndrica, a partir de um banho da liga fundida em um cadinho (crisol) de platino, irídio, cerâmica ou grafite. Utiliza-se uma semente de cristalização (agulha de tungstênio), a qual é feita girar e ascender lentamente. Os movimentos de rotação e translação são controlados de modo que a agulha toque a massa líquida lentamente, como no esquema do método mostrado na fig.3.1.1. O movimento de rotação favorece uma melhor simetria radial do gradiente térmico, assim como uma homogeneização do fundido. É nessa extremidade de contato que se efetua a nucleação. Após atingir novo equilíbrio térmico entre as duas fases, a agulha pode ser puxada a uma

velocidade de cerca 2cm/h e a uma rotação de 15 rpm. Ao final os cristais obtidos têm a forma cilíndrica e diâmetros variáveis de 2 a 5mm, ficando as impurezas no banho. Cada ensaio de crescimento por este método pode iniciar-se pela fusão de 20g do material policristalino.

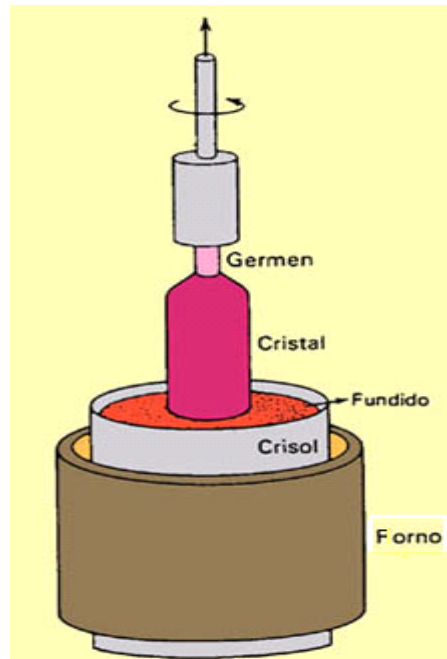


Fig.3.1. Esquema do método de Czochralski

A técnica de mineralização consiste numa recristalização realizada fundamentalmente no estado sólido, na qual também se utiliza a quantidade razoável do material policristalino (cerca de 20g), tal como na técnica anteriormente descrita. A utilização necessária de cadinhos obriga a uma escolha criteriosa do tipo de material do qual é feito, para evitar a eventual contaminação das amostras.

Uma vez obtidas as quantidades desejáveis, os pedaços das amostras são introduzidos em cadinhos selados sob vácuo (2×10^{-5} atm). Estes cadinhos são colocados num forno de indução e aquecidos durante alguns minutos a uma temperatura de 10 a 20 °C superiores ao ponto de fusão da amostra. A temperatura é depois mantida fixa poucos graus abaixo do ponto de fusão para iniciar a recristalização que dura normalmente uma semana. A temperatura é controlada através de um pirômetro óptico. Ao final, os cadinhos são resfriados até a

temperatura ambiente e então quebrados para a recuperação do produto de reação no seu interior. Através deste método se podem obter amostras homogêneas, com a possibilidade de isolar alguns grãos monocristalinos com dimensões da ordem de 1 a 5 mm³.

3.2. Caracterização estrutural

Descreveremos resumidamente os resultados da caracterização estrutural realizada na tese da. Dra. Laura Cristina[11], que serviram de base para esta tese. As duas amostras (U₂Rh₂Sn e U₂Ru₂Sn) foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) de monocristal. A amostra de U₂Rh₂Sn foi também caracterizada por difração de nêutrons, realizadas no CENG (Centro de Estudos Nuclear de Grenoble), França. Estas caracterizações confirmam que ambos compostos possuem estrutura tetragonal do tipo U₃Si, grupo espacial P4/mbm [29,3] e com duas fórmulas unitárias por célula unitária. Na Tabela 3.2 apresentamos os resultados obtidos por DRX de monocristal e por difração de nêutrons, assim como os parâmetros de rede, o volume da célula unitária e os parâmetros posicionais livres para ambos compostos.

Tabela 3.2.1: Parâmetros de rede e volume da célula unitária e parâmetros posicionais livres para os compostos U₂Rh₂Sn e U₂Ru₂Sn.

Composto	A(A)	c(A)	c/a	V(A ³)	X	Y
U ₂ Rh ₂ Sn	7.534	3.625	0.481	205.759	0.1724	0.3674
U ₂ Ru ₂ Sn	7.482	3.558	0.476	199.178	0.1683	0.3656

O resultado do refinamento estrutural magnético das medidas de difração de nêutrons em baixas temperaturas, indicado na tabela 3.2.1 para o U₂Rh₂Sn está em bom acordo com os resultados obtidos por Nakotte et al (1996) [3] no material policristalino. O refinamento indica uma fase única com a composição majoritária 2:2:1.

Na figura 3.2. mostra-se alguns dados da difração de nêutrons do monocristal U₂Rh₂Sn, com ângulo fixo de 30° em 4.2K(a) e 30K(b). A determinação das intensidades dos picos magnéticos individuais foi realizada ajustando modelos possíveis modelos para obter a estrutura magnética [3]. Nos difratogramas (a), (b) e (c) indica-se as posições de reflexões magnéticas e nucleares. Algumas posições na célula de tamanho duplo estão indicadas na

figura pelas letras m (magnéticas) e n (nuclear). Na figura (c) é mostrada a diferença entre os espectros medidos a 4.2K e 30K. As posições das várias reflexões magnéticas dentro da célula de tamanho duplo estão indicadas na figura. Claramente, existem intensidades de reflexão magnética adicionais para as posições (101) e (111). Foram realizados ajustes do espectro da fig. 3.2..c considerando diversas possibilidades de configurações magnéticas. Considerando a intensidade da linha (111) e o fato da medida do calor específico indicar uma forte anisotropia uniaxial (eixo c) [3], a configuração magnética mais provável obtida foi aquela em que os momentos magnéticos estão alinhados na direção c da estrutura cristalina tetragonal, como mostrado na fig.3.2.2.

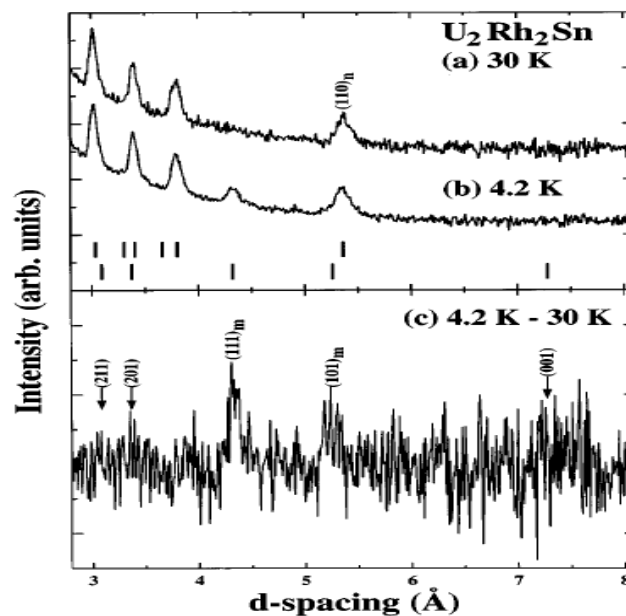


Fig. 3.2. Apresentamos alguns dados da difração de nêutrons do monocristal U_2Rh_2Sn . Os difratogramas (a) e (b) mostram algumas posições, indicadas pelas marcas verticais de várias reflexões magnéticas (marcas inferiores) e a reflexão nuclear (marcas superiores). As reflexões nucleares e magnéticas estão assinaladas nos gráficos com (n) e (m), respectivamente. O espectro (c) corresponde à diferença entre os espectros medidos a 4,2K e 30K, evidenciando as reflexões magnéticas (m).

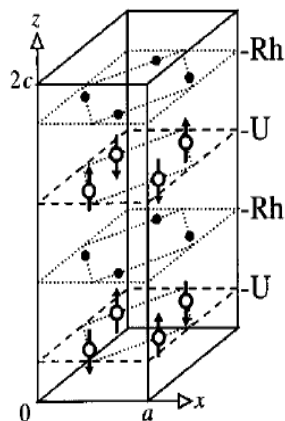


Fig.3.2.1. Estrutura magnética do U_2Rh_2Sn obtida por difração de nêutrons.

3.3. Sistema de Resistividade AC

O sistema de resistividade AC que utilizamos neste trabalho é composto basicamente por uma ponte de resistências AC (modelo LR700 com multiplexer LR720 da Linear Research), um controlador de temperatura (modelo LakeShore340, para $1,5K < T < 300 K$) e um computador com um programa para aquisição de dados e controle da medida. O diagrama de bloco do sistema de resistividade AC é mostrado na fig.3.3.1, a ponte AC é ajustada para fornecer correntes da ordem de $300 \mu A$, com frequência de excitação de $16 Hz$ fixa. No programa de aquisição de dados são definidos os parâmetros de entrada da medida, como canais a serem lidos, correntes de excitação, passos e intervalos de temperatura. Realizamos medidas fora da célula de pressão, ou seja, pressão ambiente e depois dentro da célula de pressão. As medidas à pressão ambiente serão denominadas como feitas a $P=0$.

As amostras U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn com dimensões aproximadas de $0,8 \times 0,25 \times 0,15 mm^3$, $0,7 \times 0,48 \times 0,1 mm^3$ respectivamente, foram instaladas em um porta-amostra de cobre, para as medidas à $P=0$. Este consiste em uma peça retangular de cobre de dimensões $4,5 \times 3 \times 0,8 cm^3$, provida de cavidades apropriadas para a inserção de sensores de temperatura. O isolamento elétrico entre a superfície de metal e as amostras foi feito com folha de papel de cigarro muito fina colada com verniz GE (General Electric) na superfície da peça. As amostras também foram coladas com verniz GE sobre o papel. O verniz GE possui uma boa condutividade térmica e quando bem seco, é um bom isolante elétrico. Os condutores das amostras (fios de platina de cerca de $25 \mu m$ de diâmetro) são fixados sobre o

papel, com o mesmo verniz, para evitar que em baixas temperaturas as tensões nos fios rompam os contatos de tinta de prata. A conexão entre estes condutores com a fiação da haste e do porta-amostra é feita através de solda comum. Nesse ponto, podemos conferir a qualidade dos contatos, medindo a resistência entre cada par de terminais com um multímetro. Consideramos contatos razoáveis aqueles cujas leituras foram inferiores a 5 ohms.

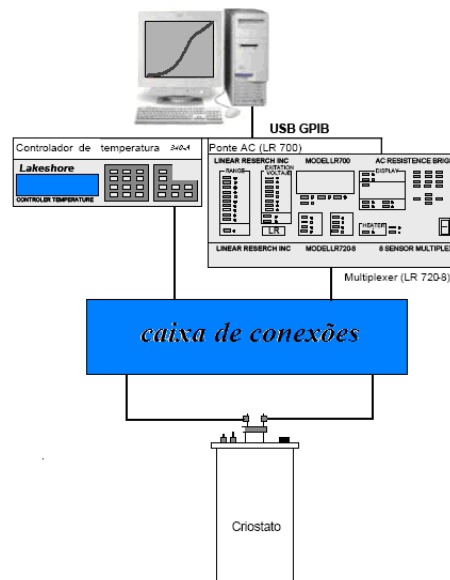


Fig.3.3.1. Diagrama de blocos do sistema usado nas medidas de resistividade AC sob pressão.

Utilizamos o método convencional de quatro pontas para a medida de resistividade elétrica: dois contatos exteriores asseguraram a passagem de corrente e os dois contatos mais interiores permitiram medir a diferença de potencial, de acordo com o observado na fig.3.3.2. O método de quatro pontos é importante nas medidas de materiais com baixa resistência elétrica ($R < m\Omega$) para eliminar as diferenças de potencial advindas dos condutores de corrente e contatos elétricos. No gráfico I e V representam os fios de corrente e voltagem respectivamente.

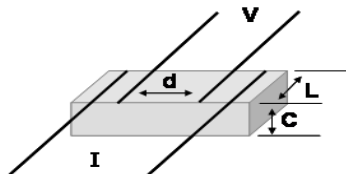


Fig. 3.3.2. Configuração convencional dos contatos para o cálculo da resistividade.

O cálculo da resistividade é simples tendo a geometria da amostra como a configuração apresentada na fig.3.3.2 e é dado por:

$$\rho = R \frac{L \cdot C}{d}, \quad (3.3.1)$$

onde R representa a resistência elétrica e é obtida da lei de Ohm, $R = V/I$ e ρ é a resistividade elétrica do material, que é uma propriedade intrínseca, que não depende da forma do material.

3.4. O criostato

Nas medidas de resistividade elétrica sob pressão se utilizou um criostato de fluxo de ^4He comercial Janis, que é representado esquematicamente como na fig.3.4.1. Este criostato basicamente consiste de uma câmara de vácuo de isolamento, um banho de nitrogênio líquido, outra câmara de vácuo de isolamento (as câmaras de vácuo na realidade estão conectadas), um banho de hélio líquido e um compartimento onde é colocado a haste com o porta-amostra (ou com a célula de pressão). Este compartimento está conectado ao banho de hélio por uma válvula capilar, que regula a passagem de fluxo de hélio para seu interior, possibilitando o controle de temperatura. Adaptado a este compartimento está um sistema de bombeio de hélio que permite baixar a temperatura até 1,5K. O porta-amostra (ou a célula de pressão) é fixado na extremidade inferior da haste. Vale salientar que, além do controle de temperatura, propiciado pela regulagem da passagem de He, o porta-amostra de cobre e a célula de pressão são providos de um aquecedor e um sensor de temperatura, que junto com o Lake Shore 340, formam o sistema de controle de temperatura. Por uma questão de clareza, o sensor de temperatura é colocado na parte externa da célula de pressão, na posição equivalente à metade do comprimento da célula. Detalhes da célula de pressão serão vistos no próximo item.

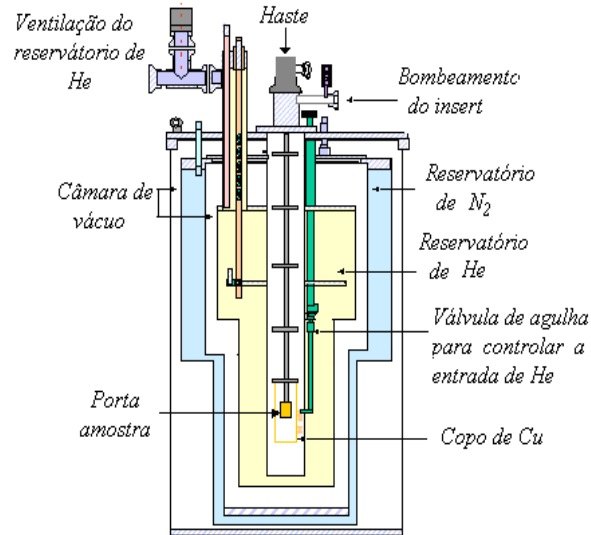


Fig. 3.4.1. Figura esquemática do Criostato Jannis utilizado nas medidas de resistividade, resistividade sob pressão, com a haste e o porta-amostras.

3.5. Célula de Pressão

As medidas de resistividade A_c sob pressão hidrostática foram efetuadas, para um modelo de célula de pressão líquida capaz de atingir 36kbar. Ela é assim denominada, pois utiliza como meio de transmissão de pressão um líquido. Neste trabalho utilizamos um líquido completamente inerte, o fluorinert da 3M, que é uma mistura 1:1 do FC70 e FC77, com boas propriedades hidrostáticas na faixa de pressão que trabalhamos e ponto de congelamento muito baixo. O fluorinert é quimicamente inativo, não reagindo com nenhum componente da célula de pressão, da amostras ou dos contatos elétricos.

O corpo principal da célula é feita em berílio- cobre ($CuBe$), e o núcleo da célula de MP35N, que é uma liga não magnética de alta dureza, mas com tenacidade suficiente para resistir as deformações sem quebrar com facilidade. Nesta peça de MP35N existe um furo cilíndrico central, onde é introduzido um copo de teflon, que é preenchido com o líquido. A fig.3.5.1 mostra uma foto da célula de pressão utilizada neste trabalho. Na parte inferior do copo, um anel de $CuBe$ é encaixado, dando apoio a um pistão de carbeto de tungstênio (WC). Em seguida, um parafuso com um orifício central e uma pastilha de $CuBe$ móvel fecham essa extremidade da célula. Do outro lado do copo, é colocado o porta-amostra da célula de

pressão, feito de PVC, que se encontra fixo a uma rolha de MP35N. Para garantir a vedação, dois anéis de *CuBe* são encaixados entre a rolha e o copo. A angulação do anel mais próximo ao copo contém a deformação nas bordas do teflon, prevenindo vazamentos do líquido. Toda fiação necessária é passada através de um orifício aberto na rolha, que é finalmente vedado com resina Stycast preto 2850FT.



Fig. 3.5.1. Fotografia da célula de pressão líquida utilizada no presente trabalho.

A pressão na célula é colocada à temperatura ambiente, e para monitorá-la é instalado no porta-amostra uma resistência de manganina ($\sim 30 \Omega$). Ela pode ser observada na fig.3.5.2-a. A manganina apresenta uma relação entre a deformação sofrida e a pressão aplicada [78] a qual é observada pela variação da resistência elétrica do material tornando-a um manômetro resistivo. A resistência da manganina varia com a pressão de acordo com a seguinte expressão:

$$R(P) = R(P = 0)[1 + 2,5 \times 10^{-3} P] \quad (3.5.1)$$

Uma fita de chumbo (Pb) de alta pureza funciona como sensor de pressão, como é mostrado na fig.3.5.2-b, para determinar a pressão aplicada na célula em baixas temperaturas. Utilizamos a variação da temperatura de transição supercondutora do chumbo T_c (Pb) com a pressão [79-80]. T_c do chumbo é obtido através de medidas de resistência elétrica em função de temperatura

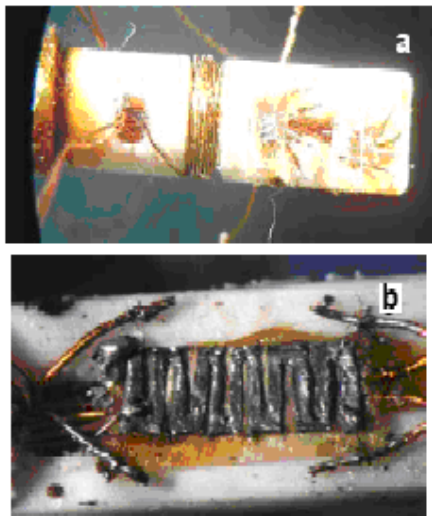


Fig. 3.5.2. Porta amostra colada na rolha, (a) observa-se o fio de manganina enrolada, b) instalação do chumbo do outro lado do porta amostra.

Capítulo 4

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos para os compostos de U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn . Ressaltamos que apesar dos compostos serem monocristais, não foi possível orientar os cristais devido ao tamanho reduzido dos mesmos. Estes compostos foram fornecidos pelo prof. L.C. Pereira, do ITN, Portugal.

Primeiro apresentaremos os resultados de resistividade $\rho(T)$, AC em função da temperatura à pressão ambiente, denominada de $P = 0\text{kbar}$ no texto. Em seguida, apresentaremos os resultados (obtidos sob pressão hidrostática até 36kbar) em função da pressão dos compostos em estudo. Faremos a discussão dos mesmos resultados à medida que são mostrados.

4.1. Medidas de resistividade elétrica da amostra U_2Rh_2Sn

Nosso objetivo para este composto antiferromagnético U_2Rh_2Sn é acompanhar as modificações do estado fundamental deste composto e construir um diagrama de fases T versus. P. Para isso, utilizamos medidas de resistividade elétrica AC em função da temperatura sob altas pressões, até 36 kbar e no intervalo de temperaturas entre 1.5K-300K. Esperávamos conduzir a temperatura de transição antiferromagnética a zero, levando o sistema a uma transição quântica, em um ponto crítico quântico (QCP). O QCP separa a fase antiferromagnética da fase paramagnética no diagrama de fases tipo Doniach [20].

Na Fig. 4.1.1 mostramos a resistividade elétrica $\rho(T)$, no intervalo de temperatura de 1,5 até 300 K na pressão ambiente ou seja, fora da célula de pressão ($P = 0\text{ kbar}$), para a amostra U_2Rh_2Sn . Estas medidas de resistividade elétrica AC (realizadas fora e dentro da célula de pressão) tiveram ótima resposta sinal/ruído, devido à boa preparação de contatos elétricos (2-5 Ω) e sua seção reta da amostra (0,25 x 0,15 mm²) muito pequena.

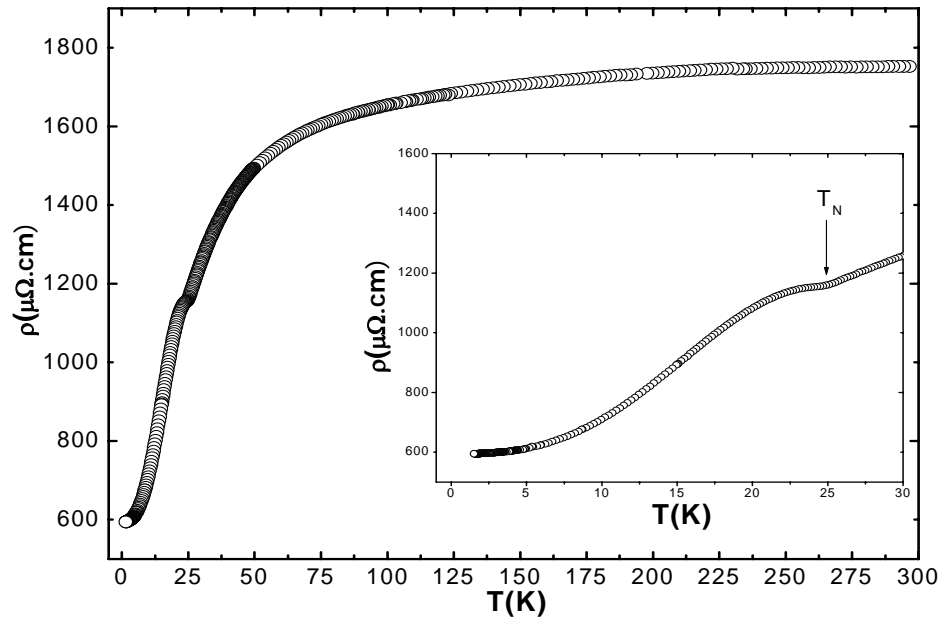


Fig. 4.1.1. Medida de resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra U_2Rh_2Sn . O gráfico inserido é uma ampliação na região de baixa temperatura, onde a temperatura de Néel T_N é observada.

Da fig.4.1.1 observamos que na região paramagnética entre 300K e 125K a curva $\rho(T)$ vs T segue um comportamento característico de sistemas Kondo Concentrado com $\rho(T)$ aproximadamente independente da temperatura devido ao forte espalhamento dos elétrons de condução s pelos localizados f . Entorno de 30K-100K, a curva de $\rho(T)$ apresenta um forte arredondamento, que é em geral associado ao efeito Kondo influenciado por efeitos de Campo Cristalino. Em mais baixas temperaturas, $\rho(T)$ apresenta uma anomalia que corresponde a ordem antiferromagnética (AF) em aproximadamente $T_N = 24K$. Este valor de temperatura concorda satisfatoriamente com o valor obtido das medidas de susceptibilidade magnética e de resistividade elétrica ($T_N = 24K$), em amostras policristalinas publicado por Mirambet et al., 1994 [35], Havela et al., 1995 [1]; Strydom et al., 1996 [81] e sensivelmente menor que o valor de $T_N = 28K$ da ref. [11] obtido de medidas de susceptibilidade magnética em um monocristal. Abaixo de T_N aparece um pequeno máximo como pode ser visualizado

melhor no gráfico inserido da fig.4.1.1 indicando possivelmente a formação de um gap na superfície de Fermi devido ao ordenamento antiferromagnético [40] e já discutido no cap.2. O valor de T_N neste trabalho foi obtido através da derivação da curva de $\rho(T)$ vs T ($P=0\text{kbar}$) na região de transição magnética. Com a primeira derivada de $d\rho(T)/dT$ obtemos o mínimo da curva, e com a segunda derivada $d^2\rho(T)/dT^2 = 0$, obtemos o valor de T_N , como mostrado na fig.4.1.2.

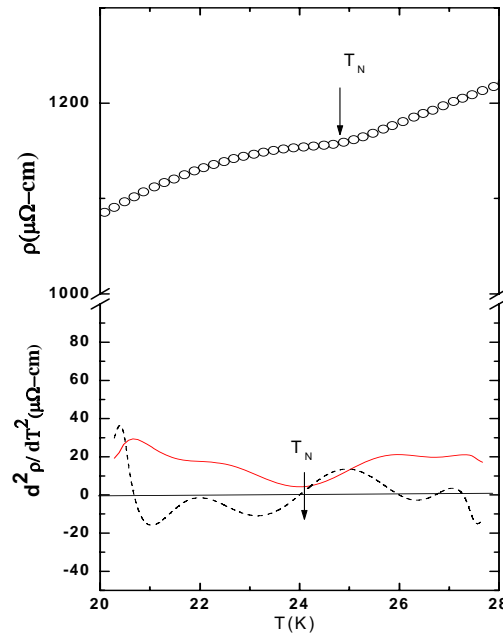


Fig. 4.1.2. Determinação de T_N a partir do mínimo da primeira derivada (a curva vermelha) e a segunda derivada (curva de traços pretos) igual a zero a partir da região magnética para o U_2Rh_2Sn .

Este valor e os valores sob diferentes pressões de T_N são apresentados na fig. 4.1.3 em função da pressão entre 0kbar e 36kbar, onde é possível observar que T_N tem uma dependência linear com a pressão até aproximadamente 36kbar. Por outro lado, a taxa de variação de T_N é apenas de 0.4K/kbar, ou seja 2% de erro obtido para cada valor de T_N em cada kbar de pressão. Infelizmente não foi possível levar o sistema ao ponto crítico quântico (QCP), pois a temperatura de Néel, T_N decresce muito lentamente com a pressão. Para estimar a possível localização do QCP no diagrama de fases (P vs T), uma extrapolação linear no gráfico

inserirido de T_N vs P da fig.4.1.3 mostra que é necessário aplicar pressão até 160 kbar para levar T_N a zero. Medidas em pressões maiores serão realizadas em uma célula de diamante, que atinge até 300kbar e em temperaturas até 50mK. Podemos supor que T_N tenda a zero e como consequência o ordenamento magnético deixe de aparecer em algum valor de pressão crítica P_c que é representando como (QCP).

Para ter uma melhor visualização de como a transição antiferromagnética, T_N vai diminuindo à medida que aumenta a pressão aplicada ao sistema U_2Rh_2Sn . Apresentamos na fig.4.1.4 algumas medidas de resistividade normalizadas no valor de 300K para as pressões de 0kbar até 36kbar, onde se pode observar como a T_N decresce à medida que a pressão aumenta.

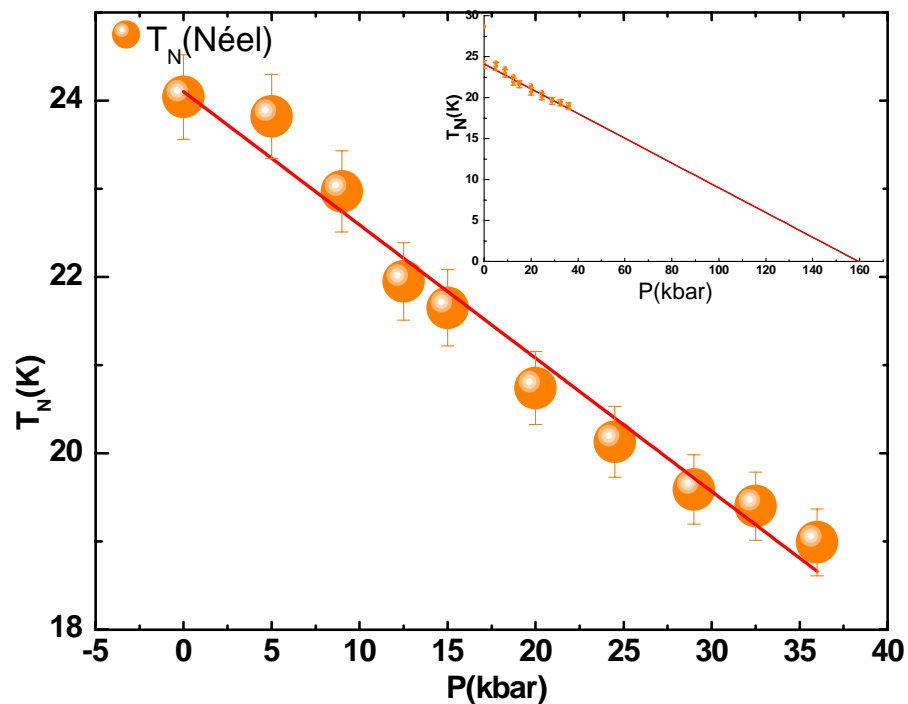


Fig.4.1.3. Dependência da temperatura de Néel com a pressão aplicada. O gráfico inserido é a extrapolação de T_N até o possível QCP.

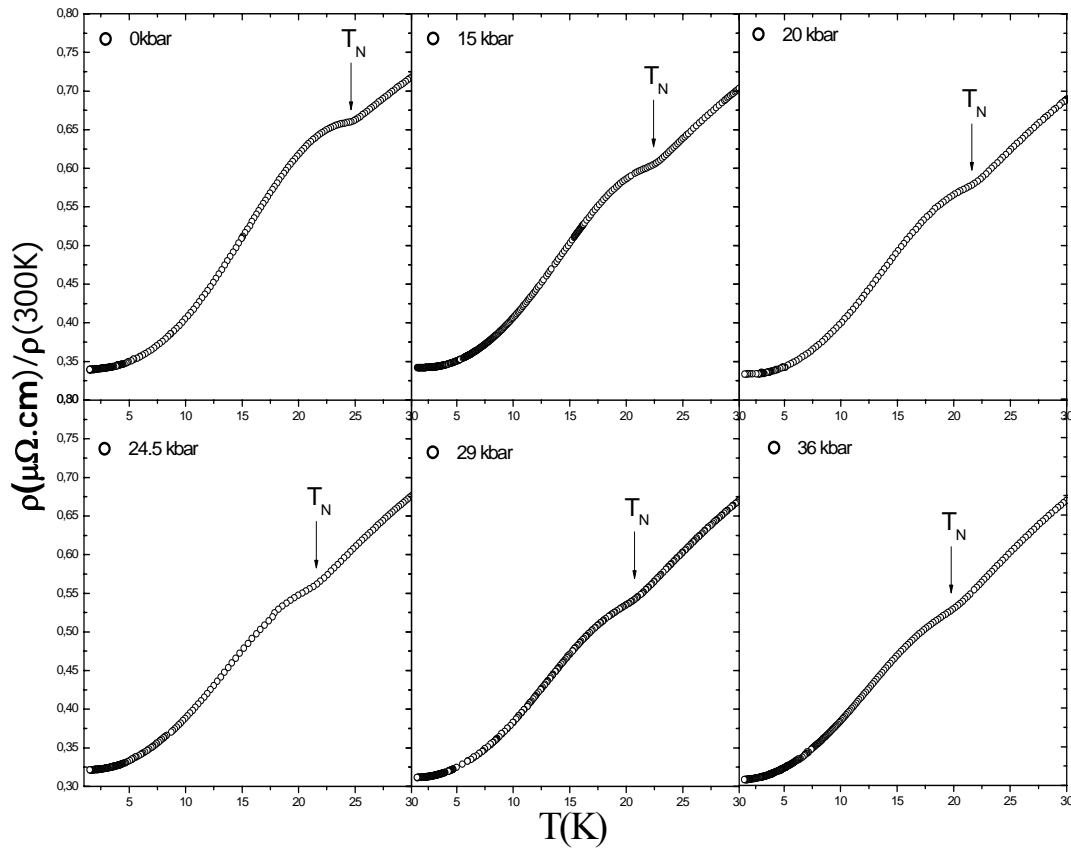


Fig.4.1.4. Medidas de resistividade normalizada $\rho(T)/\rho(300K)$ de U_2Rh_2Sn submetida a diferentes valores de pressão hidrostática. A medida de resistividade a pressão zero é fora da célula de pressão. As setas indicam a temperatura de transição magnética, T_N .

A resistividade elétrica total num metal é a soma linear de todas as diferentes contribuições de espalhamento dos elétrons de condução, as quais podem ser tratadas independentemente uns dos outros (Regra de Mathiessen). Por tanto a $\rho(T)$ total de um metal é dada por:

$$\rho = \rho_0 + \rho_f + \rho_e + \rho_m \dots\dots\dots(4.1.0)$$

onde, ρ_0 , é a resistividade residual, ρ_f , resistividade fonônica, ρ_e resistividade dos elétrons e ρ_m , resistividade magnética.

A importância para cada contribuição de $\rho(T)$ foi explicado brevemente no cap.1, pág.19. Para nosso sistema (U_2Rh_2Sn) na região magnética de $T < T_N$, consideramos as contribuições ρ_0, ρ_e e ρ_m , posto que a contribuição de espalhamento dos elétrons de condução pelos fônons, ρ_f é desprezível comparada com as outras contribuições, possivelmente devido a que as flutuações térmicas deixam de ser relevantes em essa região. Na fase magnética de nosso sistema ($T < 10K$) se realizaram três ajustes utilizando as contribuições ρ_0, ρ_e e ρ_m como se mostra na fig.4.15. Para o ajuste de linha verde utilizamos a equação da lei quadrática $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$, que é característico de sistemas Fermi líquido com flutuações de spin, onde observamos que aquele ajuste não descreve bem os pontos experimentais em torno de 1.5K-6K, para $P = 0kbar$ e até 10K incluso a pressões altas (36kbar). O termo quadrático é a resistividade devida à interação entre os elétrons $\rho_e \propto AT^2$, onde o coeficiente A mede a importância do espalhamento elétron-elétron. No ajuste de linha vermelha usamos a equação de $\rho(T) = \rho_0 + \rho_{sw}$, onde, ρ_{sw} é a resistividade causada pelos mágnons que são ondas de spins coletivas, os quais espalham aos elétrons de condução, assim aparecendo uma contribuição mais para a ρ_m e utilizamos a expressão (4.1.1). Também aquele ajuste não é convincente para $\rho(T)$, como podemos observá-lo na fig.4.1.5. Isto acontecendo mesmo para as pressões altas e a temperaturas de 1.5K até 10K. No ultimo ajuste de linha azul que é o melhor porque descreve bem os dados experimentais entre 1.5K e 6K, para $P = 0kbar$ e mesmo a pressões altas (36kbar), até 10K. Portanto, na fase magnética ($T < 10$) para nosso sistema a resistividade magnética é $\rho_m(T) = \rho_0 + \rho_{sw} + AT^n$. A contribuição de resistividade residual ρ_0 foi considerada em todos os ajustes devido a que mede a existência de impurezas e defeitos na rede cristalina de nosso composto em estudo e é independente da temperatura o valor de está é $\sim 593 \mu\Omega\text{-cm}$ para $P=0kbar$. Além disso, ρ_{sw} é escrita :

$$\rho_{sw}(T) = B \left(\frac{\Delta}{k_B} \right)^{3/2} T^{1/2} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{k_B T}{\Delta} \right) + \frac{2}{15} \left(\frac{k_B T}{\Delta} \right)^2 \right] \dots\dots\dots(4.1.1)$$

A formulação de ρ_m tem sido muito utilizada em compostos baseados de Ce, como por exemplo no composto antiferromagnético $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ [82]. Portanto, ρ_m é escrita da forma:

$$\rho_m(T) = \rho_0 + B \left(\frac{\Delta_m}{k_B} \right)^{3/2} T^{1/2} e^{-\frac{\Delta_m}{k_B T}} \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{k_B T}{\Delta_m} \right) + \frac{2}{15} \left(\frac{k_B T}{\Delta_m} \right)^2 \right] + AT^n \dots\dots\dots(4.1.2)$$

Sendo o coeficiente B relacionado à velocidade das ondas de spin, Δ_m é o gap das ondas de spin e $1 < n \leq 2$.

Usando-se a expressão (4.1.2) para fazer os ajustes nas curvas de $\rho(T)$ vs (T) , em $T < 10K$ como mostra a fig.4.1.6 para as pressões medidas, nós extraímos quatro parâmetros: ρ_0 , $A(P)$, $\Delta(P)$ e $n=2$ em função da pressão, em $T < 10K$.

Como podemos verificar na equação 4.1.2, temos a lei quadrática com $n=2$ e ρ_{sw} a coexistência destes dois efeitos em nosso composto um que é típico comportamento de fêrmion pesado característico de flutuações de spin e o outro o modelo de ondas de spin que descreve as propriedades magnéticas de nosso composto. A maioria dos estudos deste composto tem tratado somente da variação da temperatura de ordenamento antiferromagnético T_N com aplicação de campo magnético. E na região $T < T_N$ tem sido ajustada com a lei quadrática ($\rho(T) = \rho_0 + AT^2$)

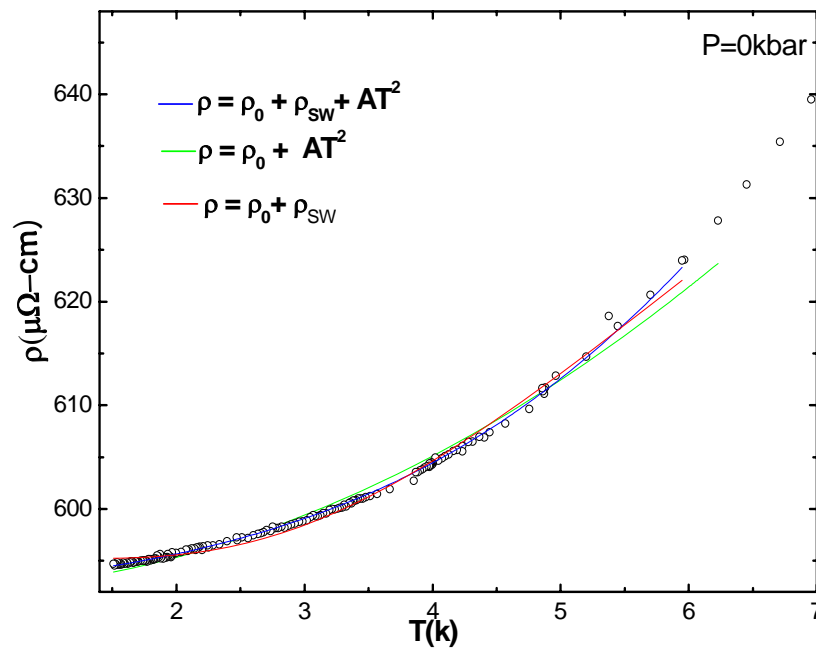


Fig.4.1.5. Diferentes ajustes para a curva de $\rho(T)$ vs T do composto U_2Rh_2Sn . A linha vermelha é a resistividade residual mais a resistividade das flutuações de spin, a linha verde é a lei quadrática e enquanto a azul é a soma de todas elas.

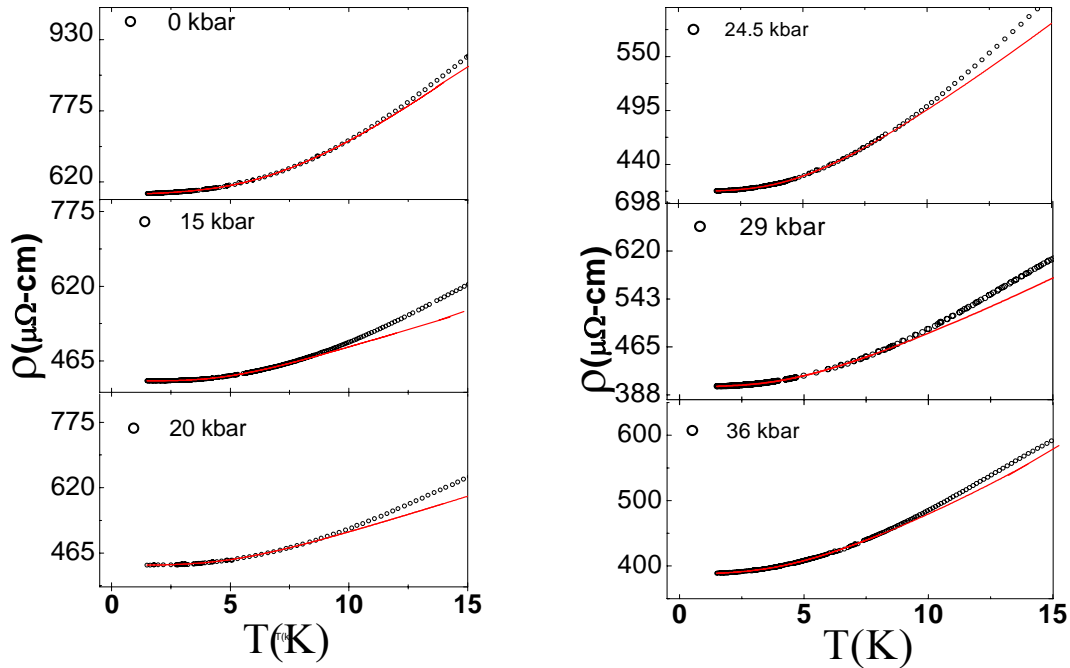


Fig.4.1.6. Curvas de resistividade normalizada $\rho(T)/\rho(300K)$ em baixas temperaturas para diferentes pressões. As linhas sólidas representam o ajuste, no qual se usou a equação (4.1.2).

Mostramos nas figs.4.1.7, 4.1.8 e 4.1.9, os valores de ρ_0 , Δ/k_B e B em função da pressão, respectivamente. Na fig.4.1.7, a resistividade residual decresce com o aumento da pressão. O fato de ρ_0 decrescer nos primeiros valores de pressão, atingindo rapidamente um valor de saturação, pode ser devido a uma melhoria no contato elétrico com a aplicação de pressão. O valor da razão da resistividade residual ($RRR = \rho(300K)/\rho(4.2K)$) para a nossa amostra de U_2Rh_2Sn é $RRR=2,9$ em $P=0$. Enquanto que $RRR = 5,7$ para a amostra policristalina do mesmo composto da ref. [39]. Como RRR está fortemente relacionado à pureza do material, ou seja, quanto maior RRR, mais puro é o material e vice-versa, poderíamos concluir que nossa amostra é menos pura que a ref [39]. Entretanto, esta hipótese é pouco provável, visto que a amostra que estudamos neste trabalho é produto de um crescimento de mono-cristal, e já bem caracterizada na tese [11]. Desta forma, mesmo que

nosso cristal não seja orientado, podemos considerar fortes efeitos de anisotropia na resistividade, o que poderia gerar esta diferença na RRR.

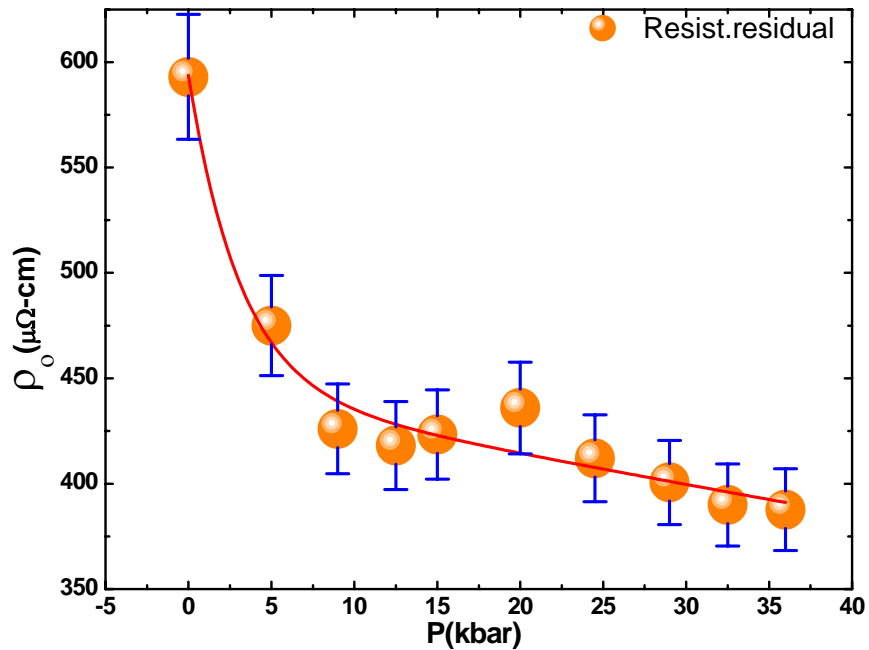


Fig.4.1.7. Curva da resistividade residual ρ_0 em função da pressão

Para a fig.4.1.8, observamos que o gap das ondas de spin inicialmente aumenta e afinal ele tende a diminuir mais rápido que a T_N com o aumento da pressão. Também é exibido que T_N tem uma dependência linear com a pressão. Estes resultados concordam com os da ref [82] que utilizaram a mesma formulação da ρ_m visto previamente. Em onde o gap dos mágnons Δ/k_B a medida que a pressão é aumentada tem a mesma dependência linear como é mostrado em nosso diagrama de fases (P vs T_N , Δ/k_B) e mesmo acontecendo para T_N . Esta peculiaridade nos garante que nossos resultados são confiáveis

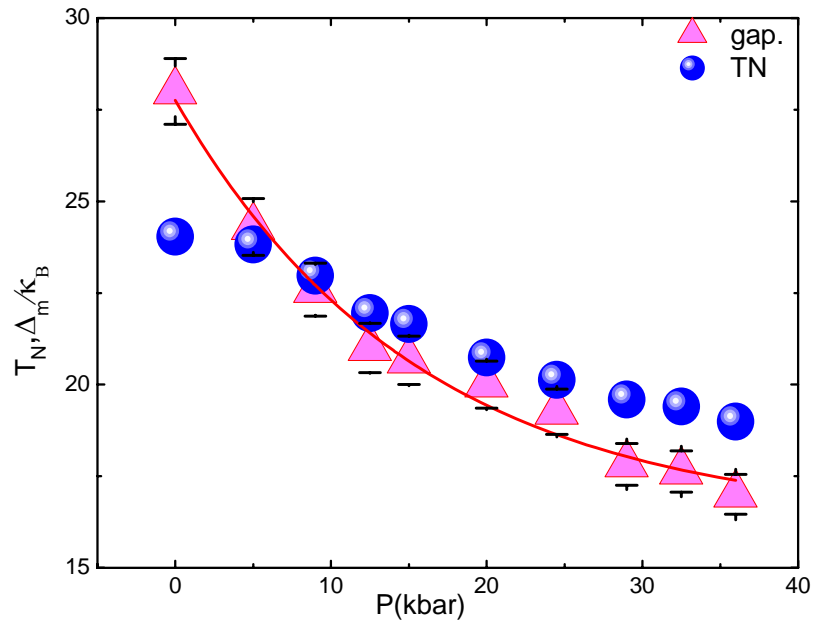


Fig.4.1.8. Dependência da temperatura Néel e “gap” em função da pressão.

Nossa análise para a fig.4.1.9 indica que enquanto a gap diminui com a pressão, a constante de rigidez (\mathbf{D}) dos mágnons inicialmente aumenta tendo uma queda mais rápida que o gap com o aumento da pressão. Logo a \mathbf{D} tem uma tendência a ser linear com o aumento da pressão.

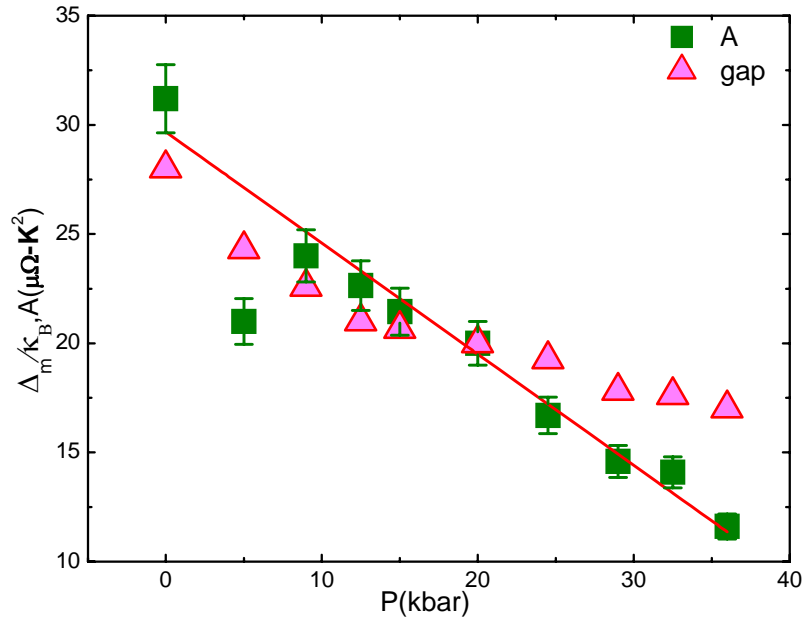


Fig.4.1.9. O gap e o coeficiente A para diferentes pressões.

4.2. Medidas de resistividade elétrica da amostra U_2Ru_2Sn

Menon et al, 1998 [2] classificou ao composto U_2Ru_2Sn como o primeiro semicondutor Kondo ou isolante Kondo (IKs) tetragonal dentro dos compostos baseado em Urânio. A resistividade elétrica $\rho(T)$ dos IKs apresenta dois tipos de comportamentos, isto já foi explicado no cap.2, seção 2.4.2. Nossas medidas de $\rho(T)$ em função da temperatura (1.5K-300K) sob pressão (0kbar até 36kbar) no U_2Ru_2Sn mostram $\rho(T)$ apresentar um comportamento IKs do segundo tipo, em que $\rho(T)$ cresce com o decréscimo da temperatura, passa por um extenso máximo e depois decresce rapidamente passando por um mínimo para, logo aumentar novamente em mais baixas temperaturas. Este aumento de $\rho(T)$ é possivelmente devido à abertura de um gap na densidade de estados eletrônicos.

Nosso objetivo neste composto é chegar à proximidade da transição metal-isolante. Para isso, construímos um diagrama de fases gap de energia Δ_K / k_B vs P (P é a pressão), o qual nos dá informação da proximidade desta transição de fase.

As medidas de $\rho(T)$ no intervalo de temperaturas entre 1.5K até 300K para o composto U_2Ru_2Sn em pressões de 0 kbar até 36 kbar, podem ser observadas na fig.4.2.1. $\rho(T)$ é característico do segundo tipo de comportamento associado com os semicondutores Kondo. Abaixo de 300K as curvas $\rho(T)$ apresentam um aumento com a temperatura da forma $\rho(T) \propto -\ln T$, que é a assinatura do espalhamento Kondo incoerente. Nesta faixa de temperaturas os íons f do átomo de Urânio espalham incoerentemente os elétrons de condução, como uma coleção de impurezas Kondo atuando independentemente. Entretanto, a medida que a temperatura diminui $\rho(T)$ passa por um amplo máximo (para melhor visualização ver fig.4.2.2) caindo rapidamente devido à entrada do estado de coerência característico de uma rede de Kondo, até atingir um mínimo (para melhor visualização ver fig.4.2.3). Em temperaturas ainda mais baixas $\rho(T)$ segue a lei exponencial $\exp(\Delta(K)/k_B T)$, indicando que o sistema se encontra numa fase tipo isolante Kondo. Como observamos abaixo do mínimo das curvas de $\rho(T)$, elas parecem divergir, mas a medida que a pressão aumenta o mínimo se desloca para temperaturas menores e $\rho(T)$ decresce.

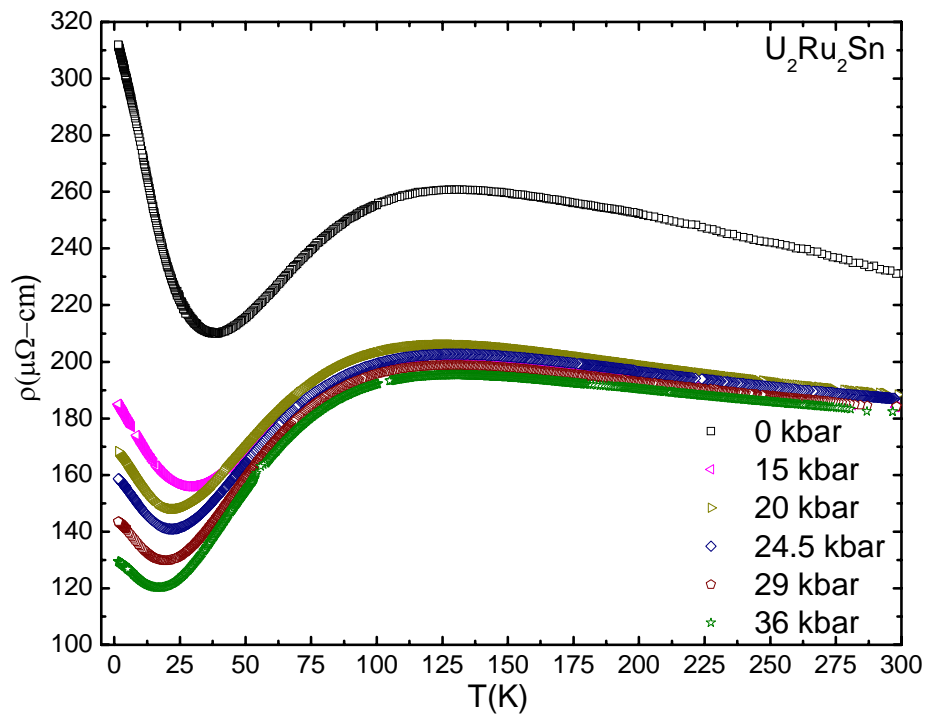


Fig.4.2.1. Resistividade elétrica do composto $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}_2$ em função da temperatura para várias pressões. A medida de resistividade a pressão zero é fora da célula de pressão.

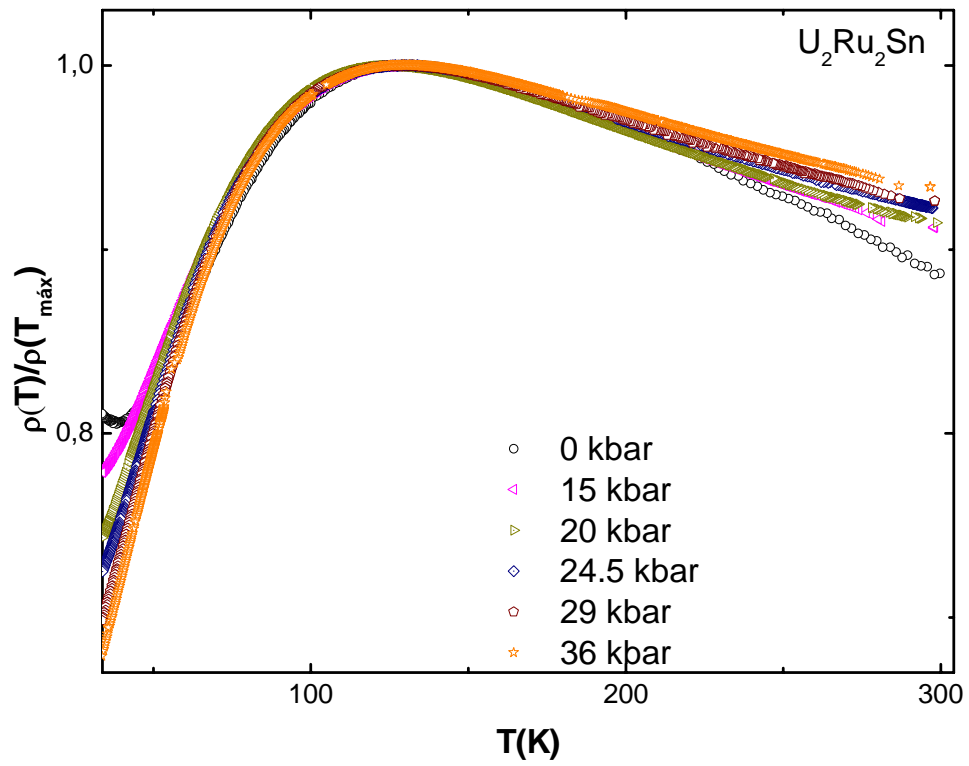


Fig.4.2.2. Resistividade elétrica normalizada no valor de temperatura máxima $T_{\text{máx}}$ do composto $U_2Ru_2Sn_2$ em função da temperatura.

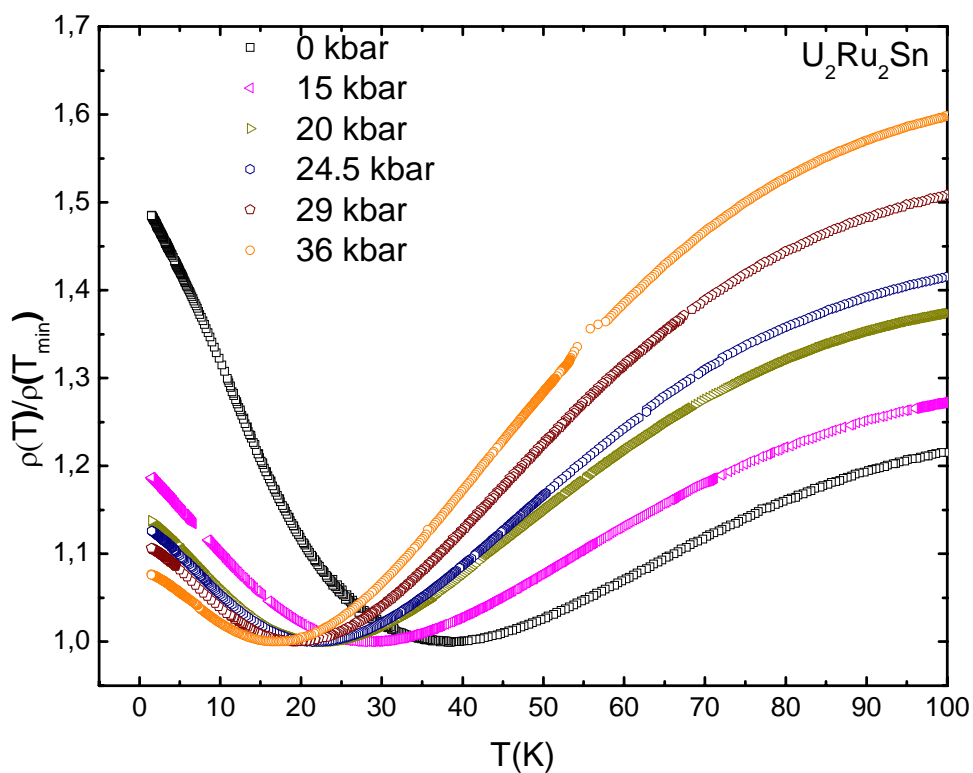


Fig.4.2.3. Resistividade elétrica normalizada no valor de temperatura mínima T_{\min} do composto $U_2Ru_2Sn_2$ em função da temperatura.

Apresentamos nas figs. 4.2.4 e 4.2.5, os valores da temperatura mínima T_{\min} e máxima T_{\max} em função da pressão do composto $U_2Ru_2Sn_2$. Estes valores foram obtidos por meio da primeira derivada em duas regiões selecionadas das curvas de $\rho(T)$ vs T para os diferentes valores de pressão aplicada. Como mostram as figs 4.2.4 e 4.2.5 o T_{\min} e T_{\max} a medida que a pressão aumenta elas diminuem rapidamente até 25 kbar tendendo a uma saturação acima deste valor de pressão.

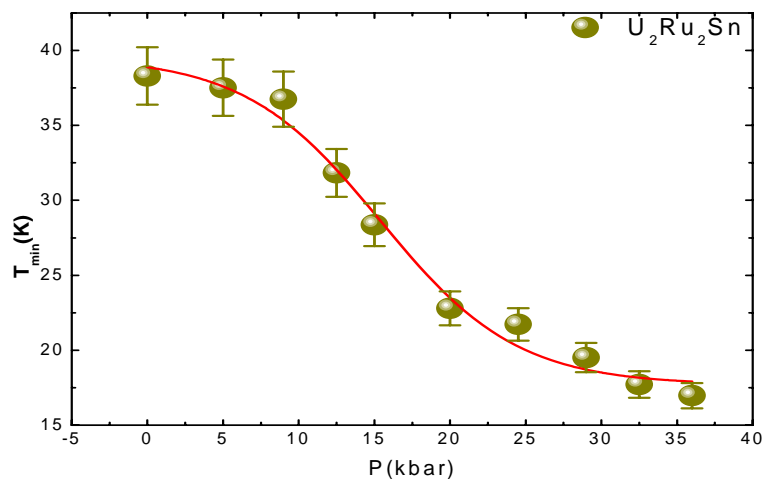


Fig.4.2.4. Temperatura mínima do composto U_2Ru_2Sn em função da pressão.

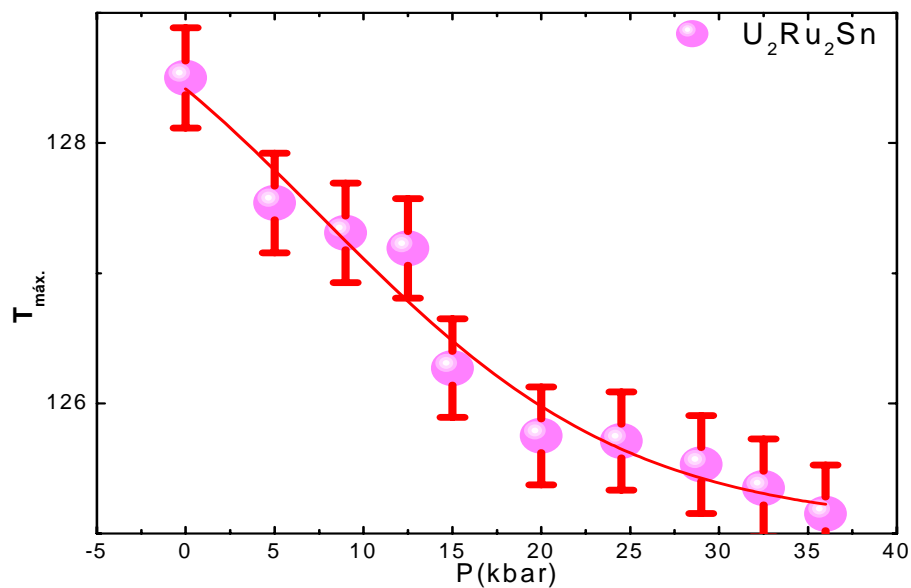


Fig.4.2.5. Temperatura máxima do composto U_2Ru_2Sn em função da pressão.

A fig.4.2.6, mostra a dependência da resistividade com a temperatura para o U_2Ru_2Sn no intervalo 1.5K até 300K, sob pressões de 0kbar e 12,5 kbar. Estas medidas de resistividade e sob diferentes pressões (até 36 kbar) foram ajustadas em duas regiões, na primeira é entre 175 e 300K, a qual mostra um comportamento logarítmico com pente negativa que é

exibido no ajuste de linha sólida preta. Este comportamento é devido ao espalhamento inelástico dos spins dos elétrons de condução com o spin da camada 5f do átomo de urânio. Então para realizar o ajuste (visto na fig.4.2.6 linha sólida preta) nos intervalos de 198K-300K e 187K-300K, para as pressões 0kbar e 12.5 kbar, respectivamente, que é a região de altas temperaturas, se utilizou a seguinte equação:

$$\rho = \rho_0 - \rho_K \ln T \dots\dots\dots(4.2.1)$$

Onde:

ρ_0, ρ_K , são os parâmetros do ajuste e para as pressões de 0 kbar e 12.5 kbar têm os seguintes valores de 516 $\mu\Omega.cm$, 50 $\mu\Omega.cm$ e 335 $\mu\Omega.cm$, 27 $\mu\Omega.cm$, respectivamente. Também, estes valores são apresentados na fig.4.2.7 juntamente com os valores para as diferentes pressões.

Para a segunda região a resistividade abaixo de 38K e 32K que correspondem respectivamente às pressões de 0kbar e 12,5 kbar. Onde ela cresce e essa subida é ajustada (ver fig.4.2.6) por um comportamento característico semiconductor Kondo dependente de uma ativação tipo:

$$\rho(T) = c \exp\left(\frac{\Delta(K)}{T}\right) \dots\dots\dots(4.2.2)$$

Onde : c, $\Delta(K) = \Delta_k/k_B$, são a resistividade constante, a energia de ativação ou gap de energia e a constante de Boltzmann, respectivamente, cujos valores correspondem respectivamente às fig.4.2.8 e fig.4.2.9.

Os gráficos inseridos na fig.4.2.6. exibem as curvas $\ln\rho(T)$ vs $1/T$ para pressões de 0kbar e 12.5 kbar, as linhas sólidas vermelhas, são ajustes no intervalo de temperatura desde 17K até 29K e 16K até 25K, respectivamente. Os ajustes fornecem as energias de ativação de 5.58K e 2.70K, as quais correspondem a cada intervalo de temperatura previamente mencionado. Deste modo, o gap de energia parece diminuir com o decréscimo da temperatura, a razão pela qual ainda não é esclarecida. Comparando o gap de energia a 2.70K com o valor de gap a 1.96K publicado na ref. [2] que é o gap de energia da amostra policristalina U_2Ru_2Sn , o qual está em concordância com nosso resultado.

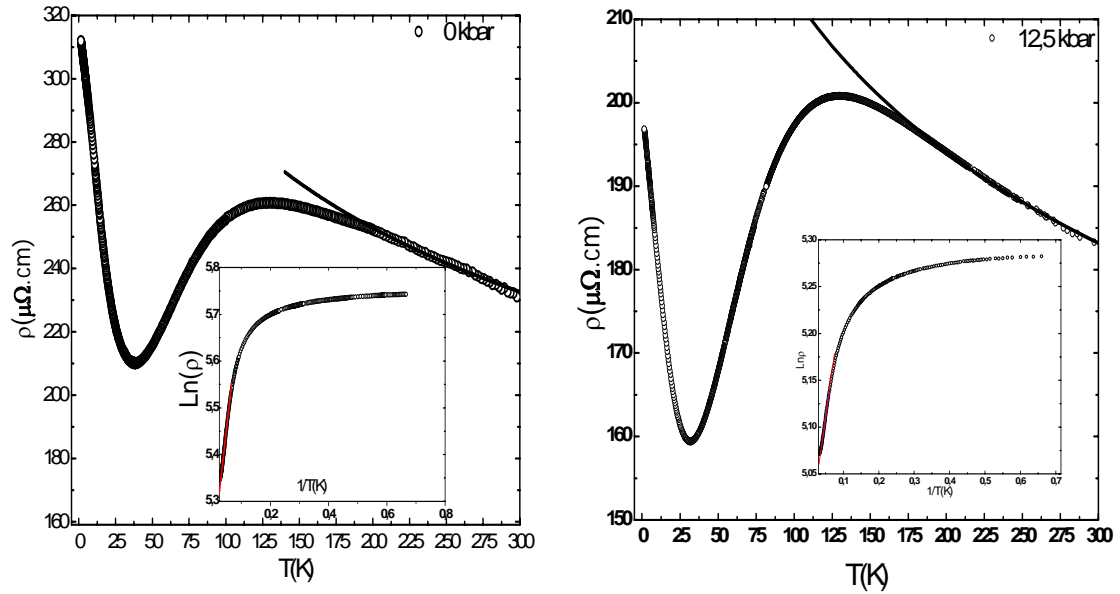


Fig.4.2.6. Resistividade elétrica do $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ em função da temperatura sob pressões de 0 kbar e 12,5 kbar. Onde a linha sólida preta mostra o ajuste logarítmico ($-\ln T$) a altas temperaturas. E os gráficos inseridos exibem duas retas vermelhas, que são ajustadas com a lei exponencial ($\sim \exp(\Delta(K)/T)$).

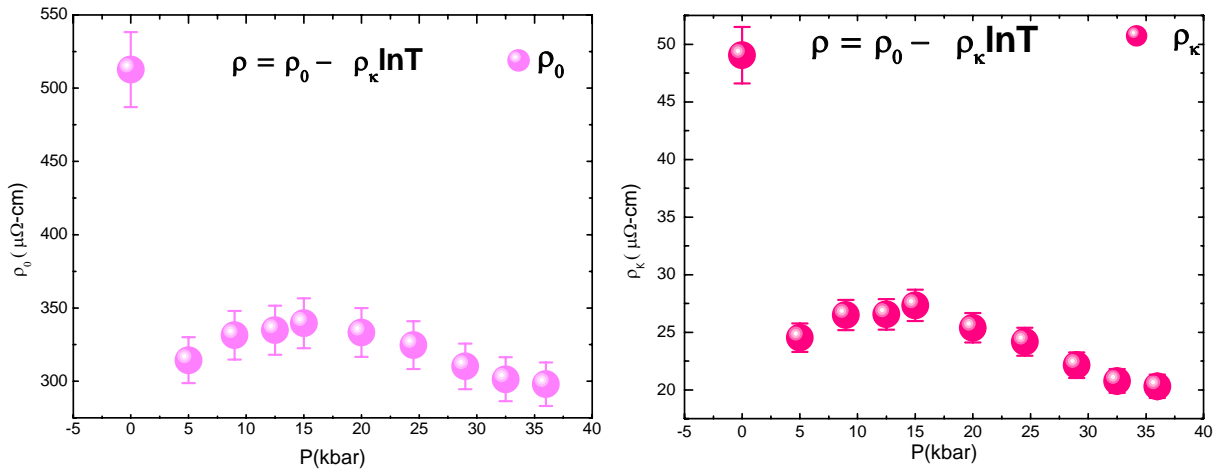


Fig.4.2.7. Parâmetros do ajuste em função da pressão.

Na fig. 4.2.9, apresentamos os resultados de Δ_K / k_B em função da pressão, estes gaps foram obtidos dos ajustes da linha vermelha explicada anteriormente, sob as medidas de $\rho(T)$ em função da temperatura para pressões de 0kbar até 36 kbar. Onde observamos que a medida que a pressão é aumentada os gaps tendem a diminuir rapidamente e entorno de 20kbar até 36kbar tem uma dependência linear com a pressão caindo possivelmente a uma pressão crítica P_c ou seja o sistema passa a uma transição fase, deixando de ser um isolante Kondo e tornando-se metálico, após do P_c . Para confirmar a existência de esse P_c medidas de $\rho(T)$ são esperadas com outro tipo de célula como a célula de diamante a partir de 40kbar até 300kbar e estendendo o intervalo de temperaturas até 40 mK. Estas medidas nós vão esclarecer o cenário desta transição metal-isolante. Já que se acreditamos que medidas de $\rho(T)$ sob altas pressões induz o fechamento do gap de energia levando o sistema para o estado metálico. Suspeitamos que a discrepância exista entre o ponto medido em $P=0$ kbar (fora da célula de pressão) e os outros pontos como pressão (ou seja, dentro da célula). Seja devido a problemas de contato elétrico. É preciso ainda avaliar melhor este efeito.

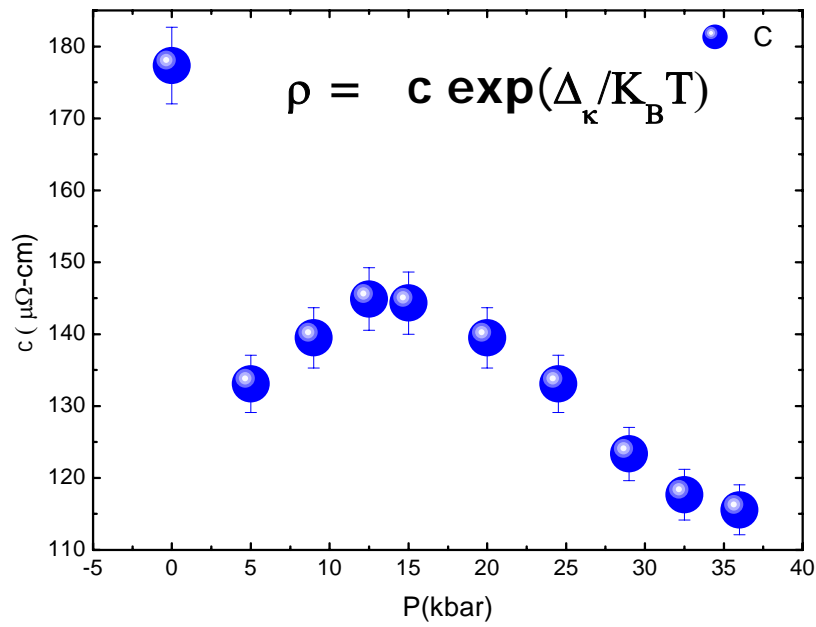


Fig.4.2.8. Parâmetro c em função da pressão.

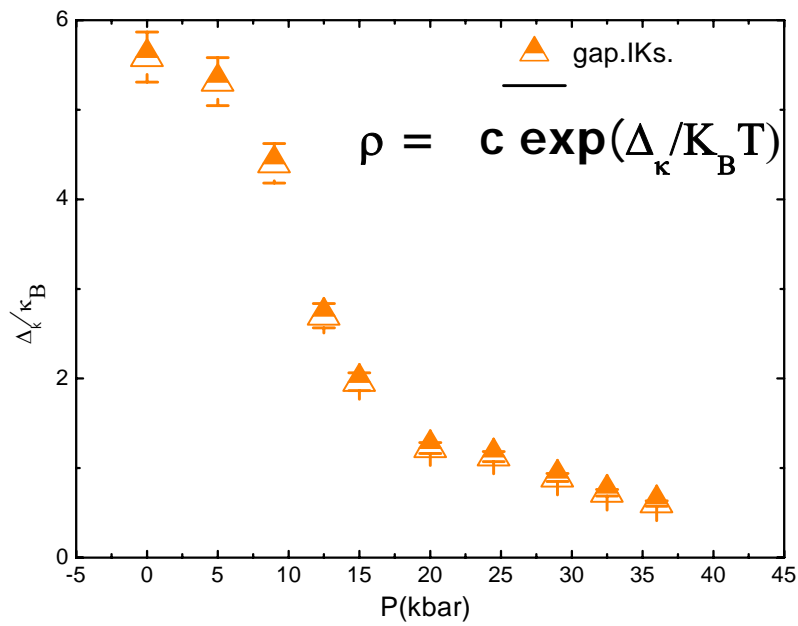


Fig.4.2.9. Curvas de Gap de energia e o parâmetro c em função da pressão.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Nesta tese investigamos os compostos intermetálicos U_2Rh_2Sn e U_2Ru_2Sn pertencentes à família U_2T_2Sn através de medidas de resistividade elétrica AC sob pressão hidrostática (de 0kbar até 36kbar) em função da temperatura (entre 1.5K e 300K).

As medidas de $\rho(T)$ vs T do composto U_2Rh_2Sn , mostram que a aplicação de altas pressões reduz a temperatura de transição antiferromagnética, com taxa de variação $dT_N/dP \sim 0,4K/kbar$. Entretanto esta taxa não foi suficiente para conduzir a temperatura de ordenamento do sistema à zero. Construindo o diagrama de fase tipo Doniach, T_N vs P, verificamos que é necessário aplicar pressões muito altas para alcançar $T_N = 0$. Uma avaliação feita com uma simples extrapolação linear, sugere pressões na faixa de 160kbar. Entretanto, não temos ainda indícios da existência de um ponto crítico, ou seja, no qual $T_N \rightarrow 0$, de modo que a extrapolação linear pode não ser apropriada para descrever a linha crítica, e portanto obter uma avaliação da pressão crítica.

A análise das curvas em baixas temperaturas ($T < T_N$) foi realizada considerando o espalhamento mágnon-elétron. Verificamos que este termo de espalhamento, juntamente com o termo de interação elétron-elétron descreve melhor as curvas na faixa de temperatura citada. Obtivemos a variação do gap de energia do espectro de mágnons, para o caso de um antiferromagneto anisotrópico, com a pressão aplicada (Δ_m vs P). O gap decresce com a aplicação de pressão, aproximadamente seguindo a variação de T_N . Esta tendência já foi observada em outros compostos baseados em Ce [82 83 84]. Continentino e colaboradores mostraram que no caso em que $T_N \rightarrow 0$ quando o gap $\Delta_m \rightarrow 0$ o sistema é dominado por flutuações de spin com caráter bidimensional 2D. É necessário realizar experimentos em mais altas pressões para verificar se o U_2Rh_2Sn se encaixa neste cenário. Medidas de resistividade são planejadas, utilizando célula de pressão de diamante, para alcançar valores de pressão até 200 kbar.

Para o isolante Kondo, a análise dos dados obtidos mostra que a curva de resistividade elétrica (ρ) em função da temperatura (T) apresenta um comportamento típico de uma rede Kondo até temperaturas em torno de 30K. Em altas temperaturas (acima de cerca de 100 K), as curvas mostram crescimento logarítmico da resistividade à medida que a temperatura diminui resultado do espalhamento Kondo incoerente. Em seguida, a resistência cai abruptamente, devido à entrada no estado de coerência característico de uma rede Kondo, até atingir um mínimo por volta de 30K. A partir desta temperatura, a resistência cresce rapidamente, indicando que o composto possivelmente encontra-se numa fase tipo “Isolante Kondo”. Apesar de as curvas parecerem divergir nessa região de temperatura, uma análise mais cuidadosa no gráfico de $\ln(\rho)$ versus $1/T$ mostra que, na verdade, esta quantidade tende a saturar.

Quando pressão hidrostática é aplicada no sistema, o ponto de mínimo de (ρ) desloca-se para temperaturas mais baixas e a inclinação das curvas em baixas temperaturas decresce, mostrando que o regime de saturação é mantido. A região em que a resistividade volta a crescer pode ser explicada considerando a formação de um pseudo-gap (Δ) que se abre na densidade de estados eletrônico. Acredita-se que a pressão induz o fechamento deste “gap”, levando o sistema para o estado metálico.

O trabalho realizado nesta tese precisa ser expandido, realizando medidas em mais altas pressões e baixas temperaturas.

A procura pelo ponto crítico quântico (QCP) com $T_N \rightarrow 0$ do U_2Rh_2Sn será feita em célula de diamante (DAC), que pode alcançar 150kbar. Esta mesma amostra já está instalada em uma DAC, mas infelizmente não foi possível realizar nenhuma medida para a tese. Além disso, caso T_N continue a decrescer com P , e eventualmente, chegando ao PCQ, precisaremos de muito baixas temperaturas de modo a mapear a linha crítica.

Para o U_2Ru_2Sn é necessário realizar medidas em mais baixas temperaturas em função da pressão para obter a aproximação do estado metálico. Acreditamos, ou pelo menos já temos indícios em altas pressões, que o comportamento $\propto T^2$ está sendo recuperado, o que comprovaria a aproximação ao estado metálico. Estas medidas serão realizadas, em breve. Infelizmente, para utilizar o sistema de baixas temperaturas, temos que instalar a amostra em uma célula de menor diâmetro, e por isso não houve continuidade destas medidas para este trabalho.

Refêrencias

- [1]. L. Havela, V. Sechovský, P. Svoboda, H. Nakotte, K. ProKes, F. R. deBôer, A. Seret, J. M. Winand, J. Rebizant, J. C. Spirlet, A. Purwanto, R.A.Robinson, J. Magn.Magn.Mat.,140-144,1367-1369, (1995);
- [2].Latika Menon, *Paul de V. du Plessis and André M. Strydom, Solid State Communications, vol.106.No. 8. pp.519-521, (1998);
- [3]. Nakotte H.,Purwanto A., Robinso R. A., Trouw F., Havela L., Sechovský V., Pereira L.C.J.,Seret A., Rebizant J., Spirlet J.C. e Trow F. Phys. Rev. B., 53 (6) 3263,(1996);
- [4]. Chan S. K. e Lam D.J. em The Actinides Electronic Struture and Related Properties, vol.I, p.1,A.J.Freeman e J.B.Darby jr(eds.), Academic Press, N.Y, (1974);
- [5]. Lander G.H., Brooks M. S. S. e Johansson B., Phys.Rev.B, 43 **(16)**, 13672,(1991);
- [6]. Brooks M.S.S., Lander G.H e Johansson B., Europhys.News, **22**, 87, (1991);
- [7]. N.B. Perkins, M.D. Núñez-Regueiro, B.Coqblin, and J.R.Iglesias., Physical Review B **378-380**,698 (2006)
- [8]. G. Zwicknagl, A. N. Yaresko and P. Fulde: Phys. Rev. B, 65, 081103(R), (2002); 68, 052508, (2003)
- [9]. J. Schoenes, O. Vogt, J. Lohle, F. Hulliger and K. Mattenberger: Phys. Rev. B, 53 14987, (1996);
- [10]. J.Schoenes, M. Broschwitz,K.Littin, S.Heathman, O.Vogt, and K. Mattenberger (private communication)
- [11]. L. C. J. Pereira, Ph.D. Thesis, University of Lisbon, 1998 (unpublished).
- [12]. B.Coqblin and J.R.Schrieffer: Phys.Rev.185, 847 (1969);
- [13]. A.J.Schofield, Contemp: Phys.40, 95 (1999);
- [14]. F.Steglich, C. Geibel, R. Modler, M. Lang, P. Hellmann, P. Gegenwart: Journal of Low Temperature Physics 99, 267 (1995);
- [15]. Z. Fisk, H. R.Ott, T.M.Rice,J.L.Smith, Nature 320,124 (1985);
- [16].M.A.Continentino, Quantum Scaling in Many-Body Systems, Ed. World Scientific (2001);
- [17].C.Daniel Mattis, The Theory of Magnetism I (Static's and Dynamics), edited by Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York , V 17, pag.239,(1981);
- [18]. P.W.Anderson: Physical Review, 124, 41, (1961);

- [19]. J.Kondo: Progress of Theoretical Physics, 32, 37, (1964);
- [20]. S.Doniach:Physica Review B, 91 (1977) 231;
- [21]. M.A.Continentino: Quantum Scaling in Many-Body System, edited by World Scientific Lecture Notes in Physics, Vol 67, (2001);
- [22]. Highly Correlated Electron Systems The Kondo Problem to Heavy Férmions, E. Bauer & R.Hauser, Institut Fur Festkorperphysik, Technische Universitat Wien., Vienna University of Technology, Summer semester, Vorl.-Nr.131.047 131.047(131.868), pag.19, 2003;
- [23]. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths edited by K.A. Gs Cheneidner, Jr and L. Eyring Gschneidner,© North-Holland Publishing Company, cap. 42, pag.137, (1982);
- [24]. V.Sechovský e Havela L, (1988), em Ferromagnetic Materials, Vol. 4, cap. 4. E.P. Wohlfarth e K.H.J.Buschow (eds), Elsevier Science Publs. B.V.The Netherlands.
- [25]. S. N. Medeiros: Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense-Brasil (2001)
- [26]. H. Yamada , S. Takada: Progress of Theoretical Physics, **49** (1973) 1401
- [27].S.N.de Medeiros, M.A.Continentino, M.T.D. Orlando, M.B.Fontes, E.M.Baggio-Saitovitch,A.Rosch,A.Eichler:Physica B, 28 &282 (2000)340;
- [28]. J.Plessel:Tese de Doutorado, Universitat zu Koln, Germany;
- [29] F. Mirambet, P. Graverau, B. Chevalier. L. Trut and J. Etournear, J.Alloys Compounds 193,L1,(1993);
- [30]. M. N. Peron, Y. Kergadallan, J .Rebizant, D. Meyer, J. M. Winand, S. Zwirner, L. Havela, H. Nakotte, J. C. Spirlet, J. P. Sanchez, J. Alloys Compound 201,203, (1993);
- [31]. L. Havela, V. Sechovský, P. Svoboda, M. Divis, H. Nakotte, K. ProKes, F. R. deBôer, A. Purwanto, R. A. Robinson, A. Seret, J. M. Winand, J. Rebizant, J. C. Spirlet, M. Richter and H. Eschring, J. Appl.Phys.76, 6214 (1994);
- [32]. H. Nakotte, Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, 1994 (unpublished);
- [33]. D.D.Koelling, Dunlap B.D e Crabtree G.W.,Phys.Rev.B,31 (8) 4966, (1985);
- [34]. H. H. Hill, in W. N. Miner (ed), Plutonium and Other Actinides, AIME, New York, 1970, p.2;
- [35]. F. Mirambet, B. Chavalier, L. Fournés, P. Gravereaus and J. Etourneau, J. Alloys Compounds 203, 29 (1994);
- [36]. P.Gravereau, F. Mirambet, B. Chevalier, F. Weill,L. Fournès, D.Laffargue, F. Bourée and J. Etourneau, J. Mater. Chem. 4 (1994) 1893;

- [37]. D. Hohnke and E. Parthé, *Acta Crystallography*, 20, 572,(1966);
- [38]. E. Taetum, K. Gscheneidner and J. Waber, in W.B. Pearson (ed.), *The Crystal chemistry of Metals and Alloys*, Wiley, New York, p.151, (1972);
- [39].P.de V.Du Plessis, A.M.Strydom, and A. Baran: *Physica B*, 206&207,495 (1995);
- [40]. R.J.Elliot e F.A Wedgwood *Proc.Phys.Soc*,vol.81,1963;
- [41]. K. Kadowaki and S.B. Woods, *Solid States Commum.*58, 507 (1986);
- [42].V. Sechovsky, L. Havela, L. Jirman, W. Ye, T. Takabatake, H. Fujii, E. Bruck, F.R. de Bôer, and H. Nakotte, *J. Appl.Phys.*70, 5794 (1991);
- [43]. Bourée F., Chevalier B., Fournès L., Mirambet F., Roisnel T., Tran V. H. e Zolnierrek Z., *J.Magn.Magn.Mater.*, 138, 307 (1994);
- [44]. G. Aeppli e Z.Fisk, *Comm.Cond. Mat. Phys.*16, 155 (1992);
- [45].Batlogg B, Ott H R, Kaldis E, Thoni W and Wachter P, *Phys. Rev.B* 19, 247, (1979);
- [46]. Lassailly Y, Vettier C, Holtzberg F, Benoit A and Flouquet, J *Solid State Commun.* 52, 717, (1984);
- [47]. Fujii H, Kawanaka H, Takabatake T, Kurisu M, Yamaguchi Y, Fujiwara H, Fujita T and Oguro I ,*J. Phys.Soc. Japan* 58, 2495, (1989);
- [48]. Nakotte H, Dilley N R, Torikachvili M S, Bordallo H N, Maple M B, Chang S, Christianson A, Schultz A J, Majkrzak C F and Shirane G , *Physica B* 259-261,280, (1999);
- [49]. H. Tsunetsugu, et al., *Phys. Rev. B* 46, 3175 (1992),
- [50]. Z. Wang, X.-P. Li, and D-H. Lee, *Phys. Rev. B* 47, 11935 (1993),
- [51]. C. C. Yu and S. R. White, *Phys. Rev. Lett.* 71, 3866 (1993),
- [52]. R. M. Fye, *Phys. Rev. B*, 41, 2490,(1990),
- [53]. .T. Nishino and K. Ueda, *Phys. Rev. B* 47, 12451 (1993),
- [54]. R. Blankenbecler, J. R. Fulco, W. Gill, and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* 58,411 (1987).
- [55]. V. V. Moshchalkov, I. V. Berman, N. B. Brandt, S. N. Pashkevich, E. V. Bogdanov, E. S. Konovalova, and M. V. Semenov, *J. Magn. Magn. Mater.* 47&48, 289 (1985);
- [56]. J.W.Allen,B.Batlogg, and P. Wachter, *Phys.Rev.B* 20,4807 (1979);
- [57]. M.Kasaya,F.Tga,M.Takigawa, and T.Kasuya, *J.Magn. Magn. Mater.* 47&48,429, (1985).
- [58]. M. F. Hundley, P. C. Canfield, J. D. Thompson, Z. Fisk, and J. M. Lawrence, *Physica B* 42,6842,(1990);

- [59]. Takabatake, F. Teshima, H. Fujii, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, Y. Yamaguchi, J. Sakurai, and D. Jaccard, *Phys. Rev. B* 41, 9607, (1990);
- [60]. N. Bykovetz, W. H. Herman, T. Yuen, C. Jee, C.L. Lin, and J.E. Crow, *J. Appl. Phys.* 63, 4127, (1988);
- [61]. M. F. Hundley, P. C. Canfield, J. D. Thompson, Z. Fisk, and J. M. Lawrence, *Physica B* 171, 254 (1991);
- [62]. A. Severing, J. D. Thompson, P. C. Canfield, Z. Fisk, and P. S. Riseborough, *Phys. Rev. B* 44, 6832 (1991);
- [63]. P. S. Riseborough, *Phys. Rev. B* 45, 13 984 (1992);
- [64]. C. Sanchez-Castro, K.S. Bedell, and B. R. Cooper, *Phys. Rev. B* 47, 6879 (1993);
- [65]. D. M. Newns and Read, *Adv. Phys.* 36, 799 (1987);
- [66]. J. Beille, M. B. Maple, J. Wittig, Z. Fisk, and L. E. DeLong, *Phys. Rev. B* 28, 7397 (1983);
- [67]. F. Iga, Ph.D. thesis, Tohoku University, 1990;
- [68]. J.D. Thompson, in *Selected Topics in Magnetism*, edited by L.C. Gupta and M.S. Multani (World Scientific, Singapore), p.121, (1993);
- [69]. M. Lavagna, C. Lacroix, and M. Cyrot, *J. Phys. F* 13, 1007 (1983);
- [70]. C. Chen, Z. Z. Li, and W. Xu, *J. Phys. C* 5, 95 (1993);
- [71]. Hundley MF, Canfield P C, Thompson JD, Fisk Z and Lawrence J M, *Phys. Rev. B* 42, 6842, (1990);
- [72]. Takabatake T, Iga F, Yoshino T, Echizen Y, Katoh K, Kobayashi K, Higa M, Shimizu N, Bando Y, Nakamoto G, Fujii H, Izawa K, Suzuki T, Fujita T, Sera M, Hiroi M, Maezawa K, Mock S, von Lohneysen H, Bruckl A, Neumaier K and Andres K, *J. Magn. Mater.* 277, 177-181, (1998);
- [73]. Malik S K, Menon L, Ghosh K and Ramakrishnan S, *Phys. Rev. B* 51, 399 (1995);
- [74]. Malik S K and Adroja D T, *Phys. Rev. B* 43, 6277 (1991);
- [75]. Takabatake T, Nakamoto G, Yoshino T, Fujii H, Izawa K, Nishigori S, Goshima H, Suzuki T, Fujita T, Maezawa K, Hiraoka T, Okayama Y, Oguro I, Menovsky A A, Neumaier K, Bruckl A and Andres K, *Physica B*, 413, 223- 224, (1996);
- [76]. Latika Menon, Paul de V. du Plessis and André M. Strydom, *R. Soc. Open Sci.* 13, 160001 (2016);

- [77]. J.C.Brice, em *Crystal Growth Processes*, Blackie & Son Ltd., Glasgow, London, (1986);
- [78] J.D Thompson: *Review of Scientific Instruments*, 55, 2; (1984);
- [79]. P.W. Bridgman: *Journal of Applied Physics*, **12**, 461, (1941);
- [80] B. Bireckoven, J. Wittig: *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 21, 841, (1988);
- [81]. Strydom A.M. e du Plessis P.V., *Physica B*, 225, 89, (1996)
- [82]. M.Alzamora, M.B.Fontes, J. Larrea J., H.A. Borges, E.M.Baggio-Saitovitch, and S.N.Medeiros, *Physical Review B* **76**, 125, 106, (2007);
- [83]. Mucio M. A. Continentino, et al., *Phys. Rev. B*, 64 (2001)012404
- [84]. Suzana Nóbrega de Medeiros, tese de doutorado, Universidade Federal Fluminense - Instituto de Física-Brasil, (2000);.