

Astrid Carolina Pereyra Alí

**Estudo do ferromagneto itinerante $Sc_{3,1}In$ sob
pressão hidrostática**

Brasil

2017, Junho

Astrid Carolina Pereyra Alí

Estudo do ferromagneto itinerante $Sc_{3,1}In$ sob pressão hidrostática

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Orientadora Prof.^a Dr.^a Magda Bittencourt Fontes

Brasil

2017, Junho

Astrid Carolina Pereyra Alí

Estudo do ferromagneto itinerante $Sc_{3,1}In$ sob pressão hidrostática/ Astrid Carolina Pereyra Alí. – Brasil, 2017, Junho-
102 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientadora Prof.^a Dr.^a Magda Bittencourt Fontes

Dissertação (Mestrado) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, 2017, Junho.

1. Magnetismo itinerante. 2. Resistividade elétrica. I. Magda Bittencourt Fontes. II. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. III. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Estudo do ferromagneto itinerante $Sc_{3,1}In$ sob pressão hidrostática

CDU 02:141:005.7

Astrid Carolina Pereyra Alí

Estudo do ferromagneto itinerante $Sc_{3,1}In$ sob pressão hidrostática

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Trabalho aprovado. Brasil, 20 de junho de 2017:

Prof.^a Dr.^a Magda Bittencourt Fontes
Orientador

Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso
Convidado 1

**Prof. Dr. Eduardo Matzenbacher
Bittar**
Convidado 2

Brasil
2017, Junho

*Coragem é quando você sabe que está derrotado antes mesmo de começar,
mas começa assim mesmo, e vai até o fim, apesar de tudo.
Raramente a gente vence, mas isso pode até acontecer.
O sol é para todos - Harper Lee*

Dedicado a Ming-Ming, Tuck e Ollie.

Agradecimentos

Os agradecimentos principais são direcionados:

A Deus por cuidar da minha família e de meus amigos do meu país durante a minha estadia aqui no Brasil. Por todas as bênçãos que Ele me proporcionou e por permitir-me a realização dos meus sonhos. Minha vida está sempre nas Suas mãos.

Às pessoas mais importantes para mim, minha família, quem me apoiou sempre em cada momento durante estes anos de estudo. Especialmente, a minha mãe Bonnie, com quem posso contar sempre para escutar e aconselhar; meu pai Juan, com quem posso rir e falar de esportes quando quiser; meu irmão Juan Carlos, quem me faz rir com as piadas que sempre faz. Sou grata por todo amor e compreensão que eles me dão e sempre guardarei esse sentimento. Um agradecimento especial a meus tios, primos, sobrinhos e avós, que sempre torceram por mim. Também para meus bichinhos Scott e Lassie.

À Profa. Magda Fontes, minha orientadora, pela orientação e apoio neste trabalho, pela paciência e oportunidade de ensinar-me no laboratório.

Ao Prof. Mucio Continentino pelas orientações finais e seguras desta tese.

À Profa. Elisa Baggio-Saitovitch pelas facilidades experimentais utilizadas neste trabalho.

Aos professores do CBPF pelos conhecimentos transmitidos nas matérias.

Ao Prof. Renato Guimarães, da UFF, pela ajuda e orientações frutíferas.

A Denise Toledo por ser uma grande mentora e amiga quando mais precisava de ajuda.

A Mylena por ter me dado bons conselhos e sua ajuda para continuar com este trabalho e que Deus a abençoe sempre.

Aos meus colegas da sala 217-D Cilene, Bruno, Syed, Erick, Paulo pela paciência e a amizade.

Aos meus colegas de grupo, em especial, André, Jaime, Isabel, Danielle, Julio e Valentina pela ajuda.

Aos secretários do CBPF, Viviane, Ronaldo, Bete e Ricardo, os funcionários da biblioteca e servidores que mantêm os laboratórios funcionando. Um agradecimento muito especial aos meus amigos e funcionários da Criogenia: Anderson, Carlos e José por toda ajuda dada e amizade cultivada.

A "Dona" Mere pela ajuda e amizade nos momentos que mais precisava de apoio e pela oportunidade de conhecer ela e as "meninas".

A Naiara e Saulo pela amizade e por sempre me convidar a visitar aos "meninos".

A Mariana Giffoni pelos conhecimentos fornecidos no LPMA - Laboratório de Preparação de Materiais Avançados.

A Cynthia e Saul por todos esses anos juntos, nos momentos difíceis quando eu mais precisei.

A Cláudia, uma grande amiga do ensino médio, com quem possa contar sempre para receber uma mensagem de carinho e incentivo.

A Hector "Decon" e Manuel, meus pilares e meus mestres de muitos anos. Em especial, a "Decon" por me considerar como sua irmã, assim como eu o considero meu irmãozinho.

A Ángel "Onii" pela cumplicidade, pelos momentos de descontração e por sua forte amizade ao ponto de considerá-lo como um irmão.

Aos meus amigos de "Fearless", porque falar com vocês sempre é agradável em todo momento, nunca paro de rir.

Ao governo do Brasil pelo financiamento e ao CBPF pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

Realizamos o estudo do composto $Sc_{3,1}In$ é um dos poucos exemplos existentes na literatura de ferromagneto itinerante fraco (IFM). Essa interessante propriedade física se torna ainda mais intrigante, pois surge em uma liga formada por dois elementos não magnéticos. A descoberta de pontos críticos quânticos (QCP) nos sistemas $ZrZn_2$ (IFM) e do URu_2Si_2 (um férmion pesado ferromagnético) aumentou o interesse no $Sc_{3,1}In$, pois seria um excelente candidato ao estudo de um QCP ferromagnético. O objetivo principal deste trabalho é o estudo do $Sc_{3,1}In$ por resistividade elétrica sob pressão hidrostática aplicada, para acompanhar a evolução do estado fundamental e verificar a possível existência de um QCP. Obtivemos a variação da temperatura de Curie (T_C) com a pressão e observamos que ocorre um aumento linear de T_C com a pressão até 25 kbar, que é o valor máximo de pressão alcançado neste trabalho. Utilizamos também diferentes técnicas de medidas como magnetização DC e calor específico para caracterizar a amostra em estudo, onde diversos parâmetros físicos foram obtidos.

Palavras-chaves: Magnetismo Itinerante. $Sc_{3,1}In$. Resistividade elétrica sob pressão hidrostática.

Abstract

We performed the study of the compound $Sc_{3,1}In$ which is one of the few existent examples in the literature of weak itinerant ferromagnet (MFI). This interesting physical property becomes even more intriguing as it arises in an alloy formed by two non-magnetic elements. The discovery of quantum critical points (QCP) in the $ZrZn_2$ (MFI) and URu_2Si_2 systems (a ferromagnetic heavy fermion) increased interest in $Sc_{3,1}In$, as it would be an excellent candidate for the study of a ferromagnetic QCP. The main objective of this work is the study of $Sc_{3,1}In$ electrical resistivity under applied hydrostatic pressure to monitor the evolution of the ground state and verify the possible existence of a QCP. We obtained the pressure dependence of the Curie temperature (T_C) and we observed a linear increase of T_C with the pressure up to 25kbar, which is the maximum pressure value reached in this work. We also used different measurement techniques such as DC magnetization and specific heat to characterize the sample under study, where several physical parameters were obtained.

Key words: Itinerant magnetism. $Sc_{3,1}In$. Electrical resistivity under pressure.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Tabela periódica parcial classificando os elementos de acordo a suas características magnéticas em temperatura ambiente.	24
Figura 2 – Representação esquemática da magnetização espontânea em função da temperatura. T_c é o limite entre o estado ferromagnético e o estado paramagnético.	25
Figura 3 – Representação esquemática da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o estado ferromagnético e paramagnético.	26
Figura 4 – Ilustração das curvas de magnetização em função do campo magnético em várias temperaturas para um ferromagneto.	26
Figura 5 – Domínios magnéticos de um ferromagneto na presença de um campo magnético.	27
Figura 6 – Ciclo de histerese de um material ferromagnético.	27
Figura 7 – Critério de Stoner: a) U , Parâmetro em função do número atômico. b) $N(E_F)$, Densidade de estados de nível Fermi. c) $U \cdot N(E_F)$, para os 50 primeiros elementos.	28
Figura 8 – Antiferromagnetismo, dipolos alinhados entre si e com sentidos opostos. Momento magnético resultante igual a zero.	29
Figura 9 – Representação esquemática da susceptibilidade χ e do inverso da susceptibilidade $1/\chi$ em função da temperatura para um antiferromagneto. A temperatura de Néel mostra o limite entre o antiferromagnetismo e o paramagnetismo.	29
Figura 10 – Ferrimagnetismo, momentos magnéticos diferentes e com sentidos opostos ao ser alinhados. Tem uma magnetização líquida.	29
Figura 11 – Representação esquemática de $1/\chi$ em função da temperatura em um material ferrimagnético.	30
Figura 12 – Paramagnetismo, esquema de dipolos a) Na ausência de um campo externo, b) Com campo externo.	31
Figura 13 – Representação bidimensional de estados ocupados e vazios na esfera de Fermi. A separação entre estados é $2\pi/L$	32
Figura 14 – Representação das sub-bandas para um elétron com um momento de spin.	32
Figura 15 – Densidade de estados para spin <i>up</i> e <i>down</i> com campo magnético aplicado, mostrando o deslocamento produzido de $2\mu_B B$	33
Figura 16 – Diamagnetismo, esquema de dipolos a) Na ausência de um campo externo, b) Com campo externo.	34

Figura 18	– Apresentação esquemática da redução de energia magnetostática com a divisão em domínios magnéticos. (a) configuração do monodínio com alta energia magnetostática; (b) dividindo-se o domínio em dois a fim de reduzir a energia magnetostática; (c) com a divisão em mais domínios ocorre maior redução da energia, onde o campo fica mais confinado, ocupando uma região menor no espaço.	35
Figura 19	– Anisotropia magnetocristalina do Ferro, onde $\langle 100 \rangle$ é o eixo de fácil magnetização enquanto $\langle 111 \rangle$ é o eixo de difícil magnetização.	36
Figura 20	– Representação de dois elétrons 1 e 2 com núcleos a e b , respectivamente.	38
Figura 21	– Modelos magnéticos. a) Stoner, para elétrons itinerantes fracos; b) Heisenberg, para momentos magnéticos localizados; c) Hubbard, para flutuações de spin de elétrons correlacionados.	41
Figura 22	– fig: Valores experimentais do momento paramagnético efetivo das terras raras calculados com a formula 2.35. Os círculos abertos pertence a óxidos com formula R_2O_3 e os círculos cheios aos metais, ambas em função do número dos elétrons $4f$	43
Figura 23	– Densidade total de estados de um gás de elétrons livres para o caso tridimensional a) Para spins com sentidos opostos sem campo aplicado; b) Para um campo de indução externo aplicado, em que as bandas são deslocadas por uma energia magnética correspondente (vide o texto).	45
Figura 24	– Representação esquemática da resistividade em função da temperatura para um metal puro com três regimes distintos.	47
Figura 25	– Estrutura cristalina hexagonal tipo Ni_3Sn	55
Figura 26	– Gráfico do calor específico para o Sc_3In com campo $H = 0$ e $H = 1, 3$ kOe.	56
Figura 27	– Calor específico (Direita) e a derivada da Magnetização em função da temperatura de $Sc_{3,1}In$	57
Figura 28	– Magnetização em função do campo a diferentes temperaturas para uma amostra com 24,1% de In de $Sc_{3,1}In$	57
Figura 29	– M^2 vs H/M para uma amostra de Sc_3In com 24,2% de In	58
Figura 30	– $M^{\frac{1}{\beta}}$ vs (H/M) para uma amostra de $Sc_{3,1}In$ com expoentes críticos ($\beta = 0,26$ e $\gamma = 1,03$).	59
Figura 31	– Susceptibilidade χ (esquerda) e susceptibilidade inversa $1/(\chi - \chi_0)$ (direita) em função da temperatura para um campo $H = 0.1$ T da amostra de $Sc_{3,1}In$	60
Figura 32	– Susceptibilidade χ (esquerda) e susceptibilidade inversa $1/(\chi - \chi_0)$ (direita) em função da temperatura para um campo $H = 0.1$ T da amostra de $Sc_{3,1}In$	60

Figura 33	– Valor de T_C , obtidas de medida de resistividade elétrica, em função da pressão para amostras de Sc_3In com concentração de In 24,1% e 24,3%.	61
Figura 34	– Susceptibilidade ac em função de T, com pressões hidrostáticas entre 8,5 e 31,4 para amostra de Sc_3In com concentração de 24,3%.	62
Figura 35	– Vista do forno a arco utilizado para preparar amostra de $sc_{3,1}In$	64
Figura 36	– MEV modelo JSM-7100V, LabNano - CBPF	65
Figura 37	– Amostra de $Sc_{3,1}In$ usada para medidas de resistividade elétrica com as dimensões especificadas.	66
Figura 38	– Desenho do método de 4 pontas de uma amostra com forma de paralelepípedo.	67
Figura 39	– Amostra de $Sc_{3,1}In$ colada no porta-amostras rectangular para medidas a pressão ambiente.	68
Figura 40	– Detalhe da montagem do porta-amostras da célula de pressão utilizada neste trabalho.	68
Figura 41	– Detalhe da montagem da célula de pressão utilizada neste trabalho.	69
Figura 42	– Montagem completa da célula de pressão de 25 kbar.	70
Figura 43	– Cryocooler Janis, Cold Head 4K RDK-250D.	71
Figura 44	– (a) Compressor Sumitomo CKW-21 (acima), usado para reduzir a temperatura do sistema e o controlador 332 (abaixo). (b) Bomba de vácuo turbo-molecular HiCube (acima) para o vácuo de isolamento e Bomba de vácuo mecânica Edwards (abaixo) para a purga do hélio da câmara de amostras. (c) Lakeshore 370 AC (acima) para medida de resistência elétrica e Lakeshore 336 (abaixo) para o controle de temperatura.	72
Figura 45	– PPMS Dynacool, realiza medidas de magnetização e calor específico.	72
Figura 46	– Espectro de raios-X para amostra de $Sc_{3,1}In$	75
Figura 47	– Vista panorâmica da superfície onde se efetuou o EDS.	75
Figura 48	– Microanálise pelo EDS em um pedaço aleatório da amostra de $Sc_{3,1}In$	76
Figura 49	– (a) Resistividade em função da temperatura à pressão ambiente ($P=0$ kbar). A seta apresenta a região onde ocorre a transição paramagnética-ferromagnética (T_C). (b) Resistividade em função da temperatura na faixa de 0 - 18 K. A $T_C = (7,1 \pm 0,1)$ K é encontrado pelo método da horizontal.	78
Figura 50	– Variação da resistividade em função da temperatura, em escala log-log, onde apresentamos os ajuste realizados em quatro regiões de temperatura diferentes.	79
Figura 51	– Medida de magnetização em função da temperatura para dois campos aplicados de 1kOe e 5kOe para a amostra $Sc_{3,1}In$	80
Figura 52	– Medida de magnetização em função do campo apresentando as curvas ZFC e FC para um campo de 5kOe.	81

Figura 53 – Medida de magnetização em função do campo apresentando as curvas ZFC e FC para um campo de 1kOe.	82
Figura 54 – Susceptibilidade χ e susceptibilidade inversa $1/(\chi - \chi_0)$ (gráfico inserido) em função da temperatura T para campo de 1 kOe. Apresentando o ajuste realizado (Lei de Curie-Weiss) na obtenção do T_C	83
Figura 55 – Medida de magnetização em função do campo magnético para amostra de $Sc_{3,1}In$ na faixa de 2 - 13 K.	84
Figura 56 – Medida de magnetização em função do campo magnético para amostra de $Sc_{3,1}In$ na faixa de 15 - 300 K.	84
Figura 57 – Campo aplicado em função da magnetização em modo log-log para valores de temperatura de 2K a 11K.	85
Figura 58 – Método de Arrott com expoentes críticos dados pelo método de campo médio ($\beta = 0,5$ e $\gamma = 1$) para diferentes temperaturas.	86
Figura 59 – Método de Arrott-Noakes para a magnetização usando os valores dos expoentes críticos de $\beta = 0,18$ e $\gamma = 1,35$	86
Figura 60 – Calor específico CP/T em função de T^2 apresentando o calor de T_C	88
Figura 61 – Resistividade em função da temperatura até 15 kbar.	89
Figura 62 – Comportamento da curva de resistividade a diferentes pressões da amostra de $Sc_{3,1}In$	90
Figura 63 – Temperatura de Curie T_C em função da pressão, a qual aumenta linearmente.	90
Figura 64 – Representação esquemática do Criostato Janis com detalhes técnicos.	102

Lista de tabelas

Tabela 1 – Expoentes críticos para diferentes modelos de ordenamento ferromagnético.	52
Tabela 2 – Valores experimentais dos expoentes críticos.	53
Tabela 3 – Valores de T_C para diferentes técnicas	62

Lista de abreviaturas e siglas

EDS	Espectroscopia de energia dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy)
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
TCM	Teoria de campo médio
NLF	Não líquido de Fermi
LF	Líquido de Fermi
GE	General Electric

Lista de símbolos

J	Momento angular total
L	Momento angular orbital
S	Momento de spin
\vec{M}	Magnetização
\vec{H}	Campo magnético externo
\vec{B}	Indução magnética
μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo
χ	Susceptibilidade magnética
T_C	Temperatura de Curie
T	Temperatura
M_0	Magnetização espontânea.
M_S	Magnetização de saturação
M_r	Magnetização remanente
T_N	Temperatura de Néel
\vec{k}	Vector de onda
g	Fator de Landé
μ_B	Magneton de Bohr
V	Volume
E	Energia
E_F	Energia de Fermi
Θ_D	Temperatura de Debye
p_{ef}	Momento efetivo
U	Parâmetro de Stoner

$N(E_F)$	Densidade de estados no nível de Fermi
k	Constante de Boltzmann
m	Momento magnético
H_A	Campo anisotrópico
K	Energia de interação eletrostática
\mathcal{A}	Energia de Troca
Ψ	Funções de onda
S	Spins totais dos átomos.
B_m	Campo molecular interno
\mathcal{H}	Hamiltoniano de Hubbard
m_e	Massa do elétron
h	Constante de Planck
C_P	Calor específico
\mathcal{J}	Integral de troca

Sumário

1	Introdução	21
2	Teoria	23
2.1	Magnetismo	23
2.2	Materiais magnéticos	23
2.2.1	Ferromagnetismo	24
2.2.2	Antiferromagnetismo	27
2.2.3	Ferrimagnetismo	28
2.2.4	Paramagnetismo	30
2.2.5	Diamagnetismo	33
2.3	Formação de domínios magnéticos no ferromagnetismo	35
2.3.1	Energia magnetostática	35
2.3.2	Energia de anisotropia	36
2.3.3	Energia magnetostritiva ou magnetostricção	37
2.3.4	Energia de Zeeman	37
2.3.5	Energia de Troca	37
2.4	A teoria do campo médio	39
2.5	Magnetismo Itinerante	40
2.5.1	Modelo de Hubbard	41
2.5.2	Modelo de Stoner	42
2.6	Propriedades de transporte elétrico	46
2.7	Lei de scaling e expoentes críticos	51
3	Propriedades físicas do composto $Sc_{3,1}In$	54
3.1	Estrutura cristalina	54
3.2	Propriedades do Sc_3In e $Sc_{3,1}In$	54
4	Técnicas experimentais	63
4.1	Preparação da amostra de $Sc_{3,1}In$	63
4.2	Caracterização estrutural e composicional	64
4.2.1	Difração de raios x da amostra $Sc_{3,1}In$	64
4.2.2	Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	65
4.3	Caracterização das propriedades de transporte elétrico	66
4.3.1	Instalação para medidas de resistividade elétrica com e sem pressão	66
4.3.2	Resistividade elétrica AC em função da pressão hidrostática	70
4.3.3	Magnetização e Calor Especifico	71

5	Apresentação e discussão dos resultados	74
5.1	Análises estrutural	74
5.2	Caracterizações físicas à pressão ambiente	76
5.2.1	Propriedades de transporte elétrico	76
5.2.2	Propriedades magnéticas	80
5.2.3	Calor específico	87
5.2.4	Altas pressões	88
6	Conclusões	91
	Referências	93
	Anexos	101
	ANEXO A Janis Cryocooler	102

1 Introdução

No século XIX, o estudo do magnetismo teve um maior ápice com a descoberta de sua conexão com a eletricidade, quando muitos fenômenos foram compreendidos. Isso levou a diversos estudos, tais como a relação do campo magnético com a intensidade gerado por um fio, um campo variável que induz corrente em um circuito, etc. Por isso, uma das áreas de grande interesse de muitos pesquisadores é a descoberta de novos materiais magnéticos [1], quer sejam ferromagnéticos, antiferromagnéticos, diamagnéticos ou paramagnéticos.

Os materiais magnéticos estão divididos em três grandes classes: ímãs permanentes, materiais permeáveis e materiais para gravação magnética. Mas, independente de sua classe e função, os materiais magnéticos têm diferentes formas estruturais: cerâmicos, filmes finos, ligas metálicas, monocristais, quase-cristais, etc, a depender diretamente da preparação do composto e de sua composição química. Logo, é possível observar na literatura como diferentes métodos de preparação oferecem uma variedade de resultados de um composto, quanto a sua estrutura e propriedades físicas.

Os materiais com ordenamento magnético possuem características localizada ou itinerante. O magnetismo localizado é aquele onde os spins e momentos magnéticos estão situados nos átomos da rede cristalina, não formando bandas de energia, enquanto o magnetismo itinerante é aquele originado pelos elétrons da banda de condução de um material magnético [2]. A literatura tem mostrado a existência de poucos sistemas magnéticos itinerantes formados por elementos não magnéticos na sua composição. Dentre esses, os mais estudados são $ZrZn_2$ e Sc_3In por possuírem ferromagnetismo itinerante fraco. O sistema $ZrZn_2$ possui um ponto crítico quântico QCP na pressão crítica $p_c = 2,1$ GPa [3]. Por outro lado, o composto Sc_3In não possui QCP até a pressão máxima estudada de 31 kbar [4], comportamento anômalo sob pressão hidrostática, diferente de outros compostos magnéticos itinerantes. Com o objetivo de encontrar o QCP, dopagens no sítio do escândio no sistema de Sc_3In foram realizadas [5]. Observou-se que o $Sc_{3,1}In$, ao contrario do Sc_3In , apresenta melhores resultados à pressão ambiente para um metal ordinário magnético, tais como resistividade baixa, susceptibilidade inicial baixa e temperatura de Curie baixa. Adicionalmente, os expoentes críticos magnéticas do $Sc_{3,1}In$ não obedecem a teoria de campo médio, diferentemente do sistema Sc_3In . No entanto, o QCP não foi alcançado com a dopagem no sítio do escândio.

Portanto, este trabalho tem o propósito de complementar o estudo do composto $Sc_{3,1}In$, analisando suas características magnéticas e de transporte. Para isso, medidas magnéticas DC e calor específico em pressão ambiente foram realizadas. Para encontrar o

QCP, foram feitas medições de resistividade elétrica AC sem e com aplicação de pressão hidrostática até 25 kbar.

No capítulo dois, são apresentados a teoria e os conceitos básicos sobre os diferentes tipos de magnetismo e suas interações, assim como os diferentes modelos e critérios que tentam explicar o magnetismo itinerante. Adicionalmente, propriedades de transporte elétrico e expoentes críticos magnéticos também são discutidos. Por sua vez, o capítulo três descreve a revisão bibliográfica do composto Sc_3In , abordando o estudo estrutural, magnético e de transporte a pressão ambiente e altas pressões até aqui realizadas.

No capítulo quatro, trata das técnicas experimentais usadas para a realização deste trabalho. É apresentado o sistema Janis de resistividade AC e a sua montagem para tais medidas a pressão ambiente e a altas pressões hidrostáticas, bem como os equipamentos usados para as medições de magnetização DC e de calor específico a pressão ambiente.

Por fim, o capítulo cinco reporta todos os resultados e discussões, enquanto o capítulo seis descreve as conclusões gerais e as perspectivas deste trabalho. Após esse, estão todas as referências consultadas e, em seguida, há um anexo que mostra o esquema do sistema Janis usado nas medidas de resistividade elétrica.

2 Teoria

2.1 Magnetismo

Magnetismo se refere ao fenômeno físico que surge da força causada por ímanes, objetos que produzem campos que atraem ou repelem outros objetos. Todos os materiais possuem magnetismo, em maior ou menor grau quando submetidos a um campo magnético. Os materiais, de acordo com as propriedades magnéticas que apresentam, são classificados como: ferromagnéticos, paramagnéticos, diamagnéticos, anti-ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

O magnetismo é um dos campos de pesquisa mais férteis na física da matéria condensada. Seus objetivos são: (1) Compreender as origens microscópicas das propriedades magnéticas dos materiais; (2) Descobrir novos materiais e fenômenos; (3) Estudar propriedades magnéticas e termodinâmicas e (4) Desenvolver novas aplicações tecnológicas.

A seguir apresentaremos alguns conceitos básicos e importantes sobre magnetismo.

2.2 Materiais magnéticos

O magnetismo e as propriedades magnéticas têm sua origem na estrutura eletrônica dos átomos, como resultado da combinação do momento angular orbital total L e o momento angular total do spin S ,

$$J = L + S, \quad (2.1)$$

onde J é o momento angular total do átomo.

Considerando um meio magnético, o vetor magnetização \vec{M} é definido como vetor soma dos momentos magnéticos dos átomos (\vec{m}) contidos em um volume unitário,

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i \vec{m}_i = \frac{d\vec{m}}{dv} \quad (2.2)$$

A susceptibilidade magnética é uma quantidade adimensional que fornece o grau de magnetização \vec{M} de um material devido a um campo magnético aplicado \vec{H} e está dada pela equação 2.3,

$$\chi = \frac{d|\vec{M}|}{d|\vec{H}|} \quad (2.3)$$

com χ , susceptibilidade magnética do material [6].

Aplicando um campo magnético externo \vec{H} , os materiais podem exibir momentos de dipolos magnéticos intrínsecos ou induzidos, deste modo a indução magnética \vec{B} é dada como,

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \tag{2.4}$$

Com μ_0 sendo a permeabilidade magnética no vácuo.

As propriedades magnéticas originam-se dos momentos magnéticos dos elétrons nas camadas incompletas de átomos e de elétrons desemparelhados na banda de condução. Esta camada incompleta pode ser $3d$ (metais de transição) ou $4f$ (terras-raras) [7].

2.2.1 Ferromagnetismo

Ferro, níquel, cobalto e algumas das terras raras apresentam um comportamento magnético único chamado de ferromagnetismo. Ligas de Sm-Co e Nd-Co são usadas para fabricar ímãs permanentes de terras raras. Na Figura 1 apresenta-se um esquema mostrando os elementos químicos de acordo ao tipo principal de magnetismo à temperatura ambiente.

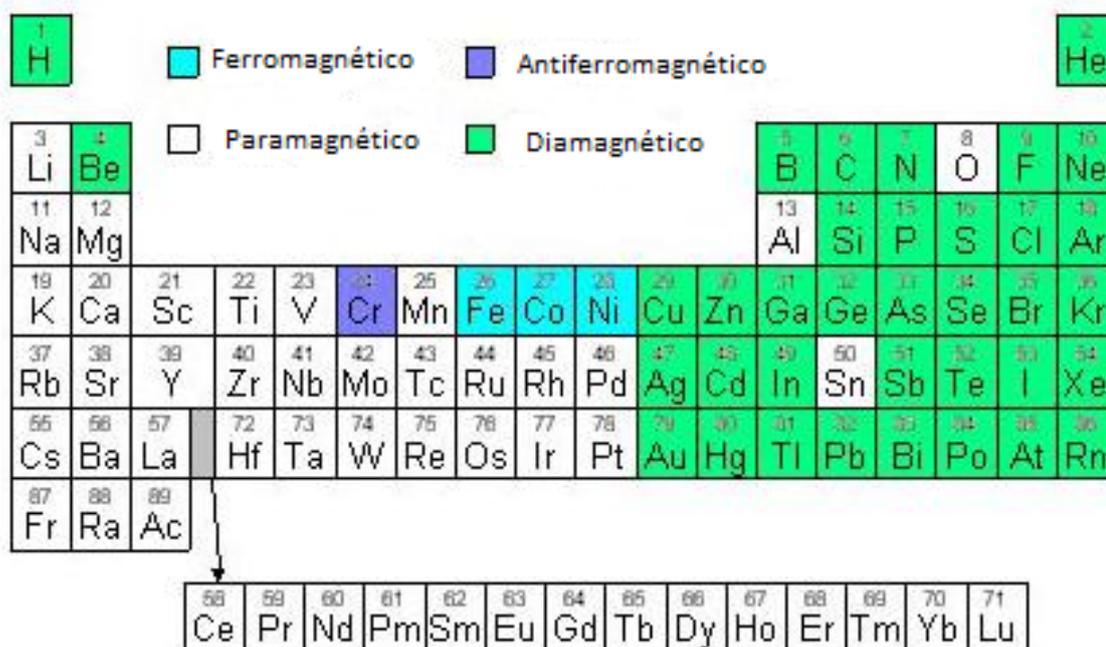


Figura 1 – Tabela periódica parcial classificando os elementos de acordo a suas características magnéticas em temperatura ambiente [8].

Os ferromagnetos são caracterizados por possuir magnetização espontânea, mesmo na ausência de um campo magnético externo aplicado, abaixo de uma determinada temperatura denominada temperatura de Curie " T_C " como visto na Figura 2, onde E é a energia responsável pela ordem magnética na maioria dos materiais, também conhecida como energia de troca [9].

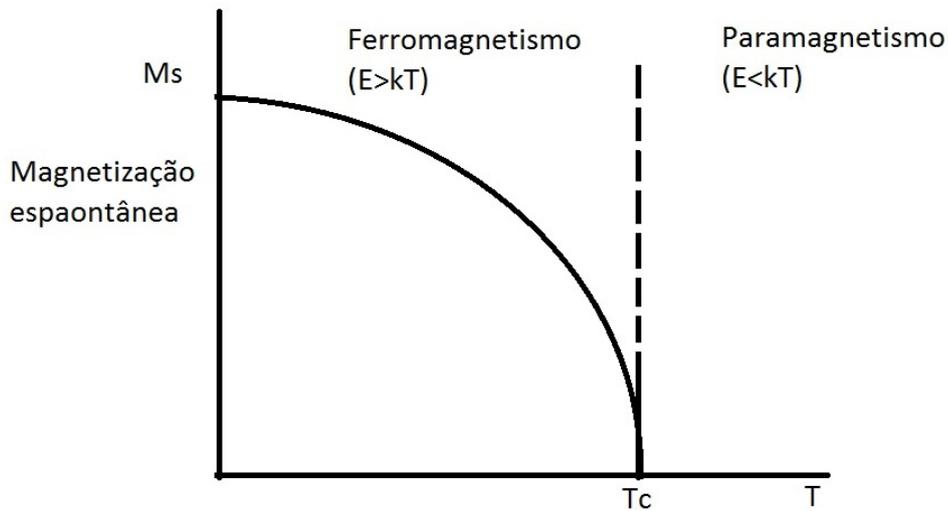


Figura 2 – Representação esquemática da magnetização espontânea em função da temperatura. T_c é o limite entre o estado ferromagnético e o estado paramagnético.

Acima desta temperatura o material se comporta como um paramagneto, de acordo com a Figura 3, com susceptibilidade paramagnética obedecendo a lei de Curie-Weiss dada pela equação 2.5.

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (2.5)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética, T a temperatura, T_C é a temperatura de Curie-Weiss.

A magnetização em função do campo é vista na Figura 4. Em geral a magnetização volumétrica dos materiais ferromagnéticos é nula, devido a formação de domínios magnéticos. A direção da magnetização dentro destes domínios tendem a cancelar o momento total do material. Estes domínios são separadas por paredes, denominadas paredes de Bloch ou de Néel, nas quais a direção do momento de um domínio gira ao longo da espessura da parede, até alcançar a direção do outro domínio adjacente. Com a aplicação de um campo magnético haverá um aumento do volume do domínio cujos momentos estejam alinhados ao campo. Com o subsequente aumento deste campo as paredes de domínios serão totalmente varridas, até atingir o valor de magnetização máxima do material [11]. Ilustramos na Figura 5 o que ocorre com os domínios magnéticos na presença de um campo magnético. Na seção 2.3 discutiremos com mais detalhes a formação dos domínios magnéticos.

Um ferromagneto sujeito a uma variação de campo magnético tem uma perda de energia em forma de calor, que é proporcional à área do ciclo de histerese. Em um ciclo de histerese, em geral, a magnetização parte do valor zero devido a existência dos domínios magnéticos, como descrito acima. Ao aumentar o campo magnético, a magnetização pode alcançar um valor de saturação M_S . Ao reduzir o campo a magnetização não atinge o

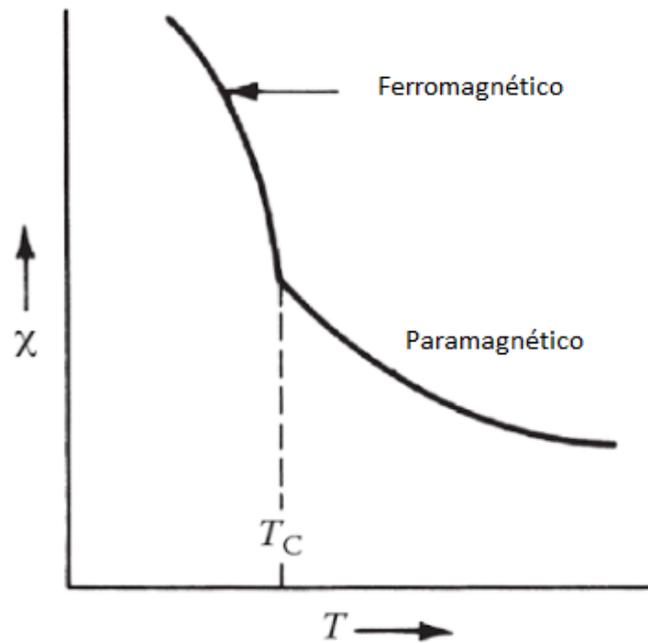


Figura 3 – Representação esquemática da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o estado ferromagnético e paramagnético [10].

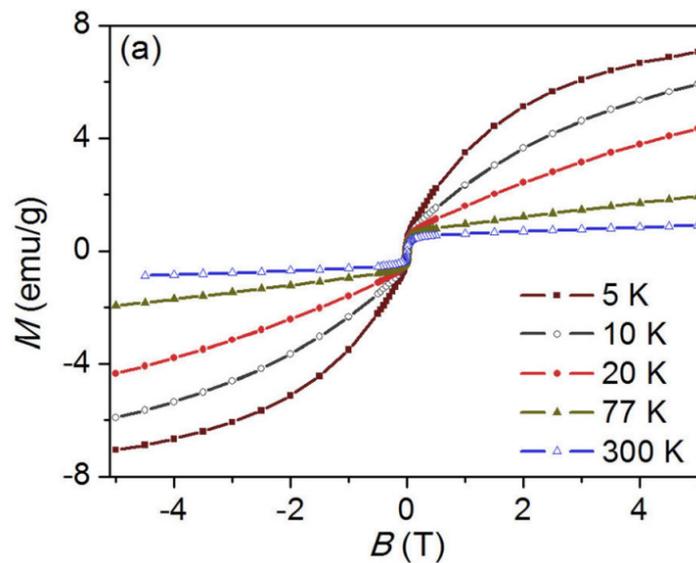


Figura 4 – Ilustração das curvas de magnetização em função do campo magnético em várias temperaturas para um ferromagneto [12].

valor zero, pois haverá uma magnetização remanente M_r . Para atingir o valor zero é necessário aplicar um campo negativo, que anula a magnetização remanente, o qual é chamado de campo coercitivo $B_c = \mu_0 H_c$. Assim, aumentando ou reduzindo o campo aplicado é possível reproduzir o ciclo de histerese, veja Figura 6 [14].

Alguns materiais podem sofrer o deslocamento espontâneo das sub-bandas com

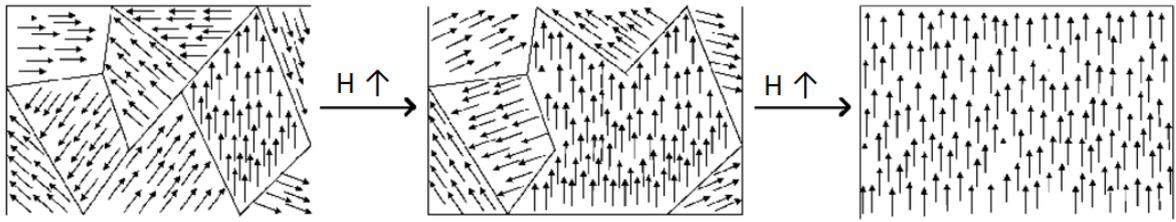


Figura 5 – Domínios magnéticos de um ferromagneto na presença de um campo magnético [13].

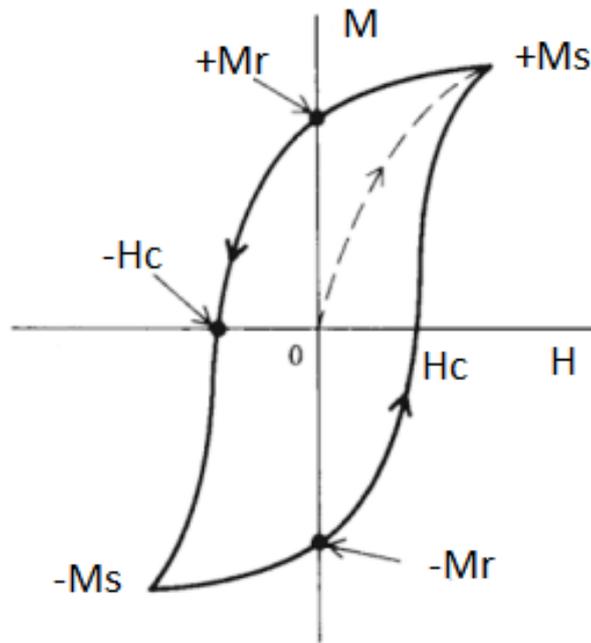


Figura 6 – Ciclo de histerese de um material ferromagnético [15].

spin *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow) mesmo na ausência de um campo magnético externo. Este efeito acontece quando a equação 2.6 satisfaz o critério de Stoner [16].

$$U \cdot N(E_F) \geq 1, \tag{2.6}$$

sendo U , o parâmetro de Stoner, $N(E_F)$ sendo a densidade de estados de nível de Fermi. Então, se algum material satisfaz a desigualdade da equação 2.6, é classificado como um ferromagneto itinerante. Os valores de U , $N(E_F)$ e $U \cdot N(E_F)$ para os 50 primeiros elementos é vista na Figura 7. No gráfico, vemos que somente o *Fe*, *Co* e *Ni* satisfazem o critério de Stoner, devido ao valor da $N(E_F)$.

2.2.2 Antiferromagnetismo

Nos materiais classificados como antiferromagnéticos, na presença de um campo magnético, os dipolos magnéticos alinham-se entre si, mas em sentidos opostos, de tal

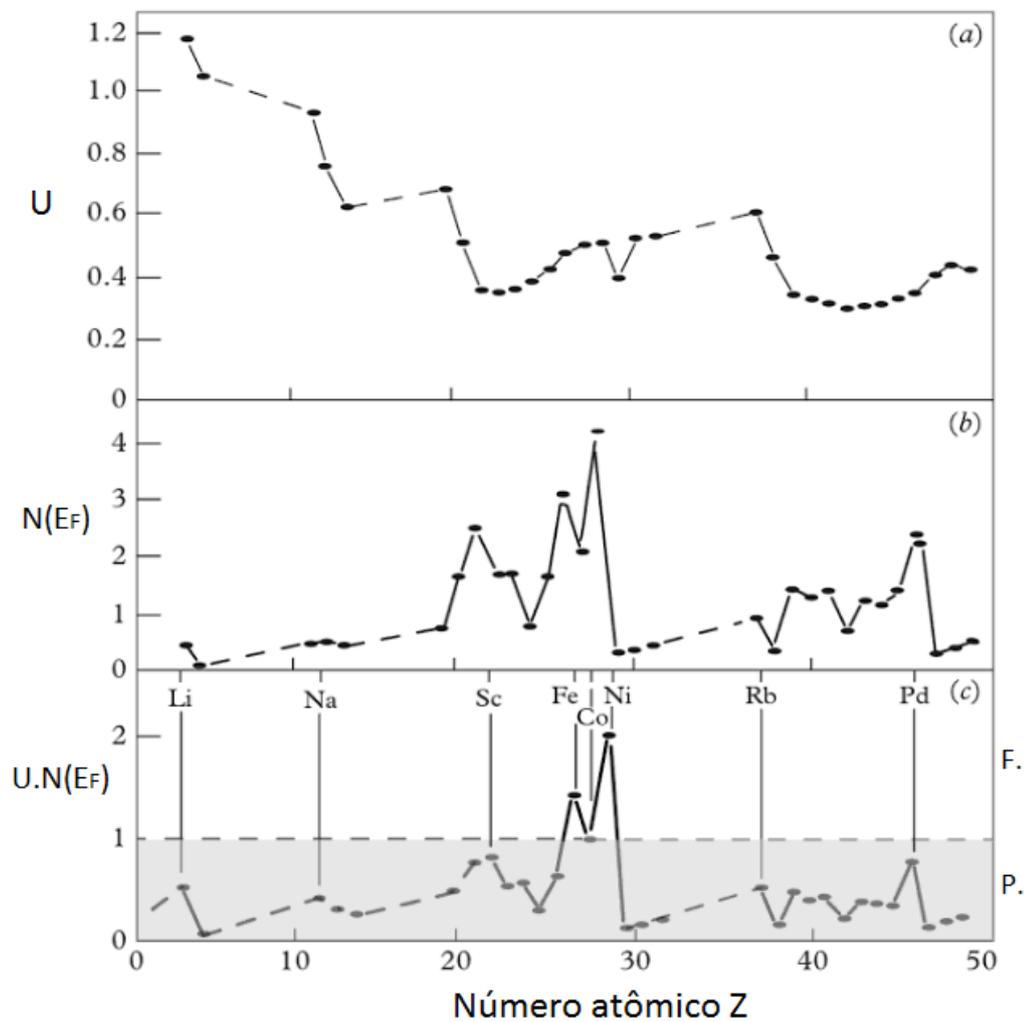


Figura 7 – Critério de Stoner: a) U , Parâmetro em função do número atômico. b) $N(E_F)$, Densidade de estados de nível Fermi. c) $U \cdot N(E_F)$, para os 50 primeiros elementos [17,18].

modo que o momento magnético total é nulo, como ilustrado na Figura 8. Este resultado é visto como uma redução da susceptibilidade abaixo da temperatura de Néel, T_N . Acima de T_N um material comporta-se como um paramagneto. Na Figura 9 apresentamos de forma esquemática a susceptibilidade magnética de um antiferromagneto.

Isto faz com que estes tipos de materiais sejam dificilmente magnetizados. Este fenômeno é conhecido como antiferromagnetismo. Elementos puros como manganês e cromo, na temperatura ambiente apresentam antiferromagnetismo [19].

2.2.3 Ferrimagnetismo

Os materiais ferrimagnéticos são materiais compostos por dois ou mais átomos com momentos magnéticos diferentes. Quando estes momentos ficam alinhados antiparalelamente ocorreria uma magnetização líquida mostrada na Figura 10 [9]. Um grupo de ferrimagnetos são chamados de ferritas, baseado só em magnetita Fe_3O_4 . As ferritas

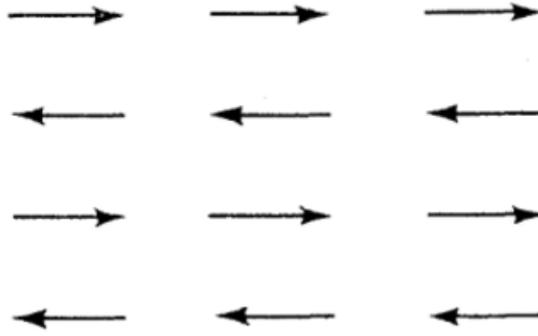


Figura 8 – Antiferromagnetismo, dipolos alinhados entre si e com sentidos opostos. Momento magnético resultante igual a zero [20].

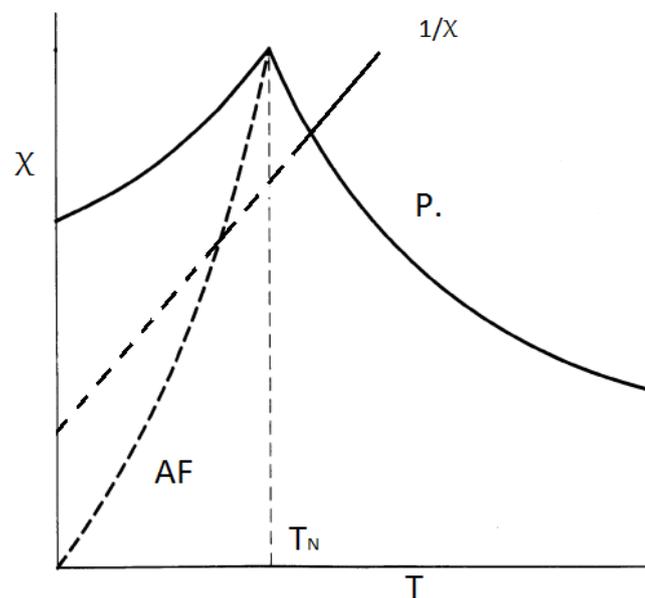


Figura 9 – Representação esquemática da susceptibilidade χ e do inverso da susceptibilidade $1/\chi$ em função da temperatura para um antiferromagneto. A temperatura de Néel mostra o limite entre o antiferromagnetismo e o paramagnetismo [21].

apresentam baixa condutividade são úteis em muitas aplicações eletrônicas [19].

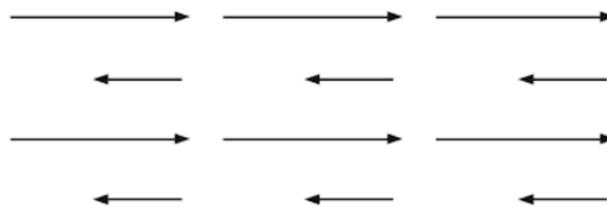


Figura 10 – Ferrimagnetismo, momentos magnéticos diferentes e com sentidos opostos ao ser alinhados. Tem uma magnetização líquida [22].

Além disso, os ferrimagnetos podem exibir momento magnético espontâneo a tem-

peraturas abaixo da temperatura de Curie, T_C . A histerese e as propriedades dos domínios são vistos de forma semelhante ao ferromagnetismo.

Portanto estes materiais tornam-se paramagnéticos a temperaturas acima da T_C . A maior diferença entre os ferromagnetos e ferrimagnetos é vista nas medidas de susceptibilidade magnética acima de T_C , em que verifica-se que os ferrimagnetos não obedecem a lei de Curie-Weiss 2.5, Figura 11 [23].

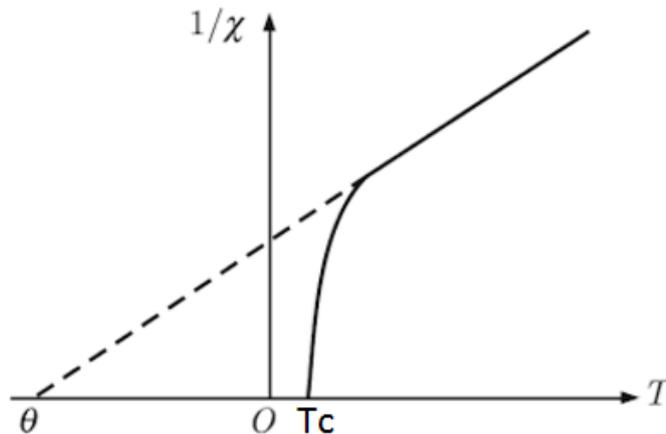


Figura 11 – Representação esquemática de $1/\chi$ em função da temperatura em um material ferrimagnético [22].

2.2.4 Paramagnetismo

Materiais que apresentam susceptibilidade magnética positiva e magnetização não espontânea em um campo magnético, denominam-se paramagnetos. Pode-se considerar dois tipos de paramagnetismo: Paramagnetismo de Langevin e o Paramagnetismo de Pauli.

Paramagnetismo de Langevin:

Os momentos magnéticos na presença de um campo magnético são orientados na direção do campo dando origem a uma susceptibilidade positiva $\chi > 0$ representado na Figura 12. O paramagnetismo é caracterizado pela resposta linear da magnetização em função do campo magnético e não apresenta o ciclo de histerese [6].

Para valores pequenos de campo aplicado, tem-se que a magnetização no estado paramagnético é proporcional ao campo aplicado, de acordo com a seguinte equação $M = \chi H$. Para altos valores de campo magnético, o comportamento deixa de ser linear atingindo um valor de magnetização em função da temperatura descrito pela equação 2.7

$$M(T) = \frac{N}{V} \frac{\mu_0^2 B}{3k_B T}, \quad (2.7)$$

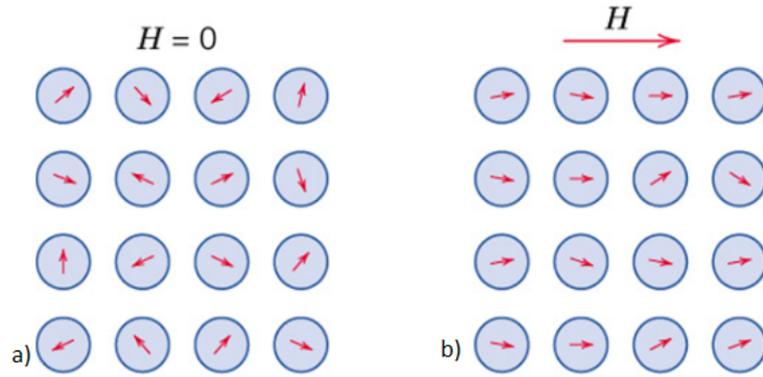


Figura 12 – Paramagnetismo, esquema de dipolos a) Na ausência de um campo externo, b) Com campo externo [24].

com N/V átomos por unidade de volume, k_B é a constante de Boltzmann, B o campo externo, portanto para altas temperaturas a magnetização cai com o inverso da temperatura atingindo uma magnetização de saturação. Tal comportamento segue a lei de Curie, deste modo a susceptibilidade magnética de um paramagneto segue a equação 2.8 [25].

$$\chi_0 = \frac{C}{T}, \quad (2.8)$$

onde χ_0 depende do inverso da temperatura e C é a constante de Curie.

Paramagnetismo de Pauli:

O paramagnetismo de Pauli está associado ao momento angular dos spins de um gás de elétrons livres em um metal. O modelo de gás de elétrons livres, ou itinerantes, não leva em conta a interação dos elétrons com os íons da rede cristalina e considera que os elétrons se movem livremente através do metal. Pelo princípio de exclusão de Pauli, sabemos que cada estado eletrônico pode ser ocupado por dois elétrons. No estado fundamental, todos os estados com vector de onda \vec{k} dentro da esfera de Fermi, $\vec{k} \leq \vec{k}_F$ estão ocupados, e fora da esfera todos os estados estão vazios, como mostrado na Figura 13 [16, 26].

A dupla ocupação de cada estado no espaço \vec{k} é permitida por dois possíveis estados do spin, *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow). Aplica-se um campo magnético \vec{B} que produz um aumento ou redução da energia eletrônica, o qual depende do spin e do número quântico m_S [26].

$$\pm g\mu_B B m_S, \quad (2.9)$$

onde g é o fator de Landé, e μ_B o magneton de Bohr. Em $T = 0\text{K}$ para um elétron livre com um momento angular de spin $m_S = \pm 1/2$ e $g = 2$, mostramos na Figura 14 a representação do desdobramento dos níveis de energia com aplicação do campo. Considerando isto, vemos que o campo magnético desloca as sub-bandas de um valor de $2\mu_B B$, Figura 15 [28].

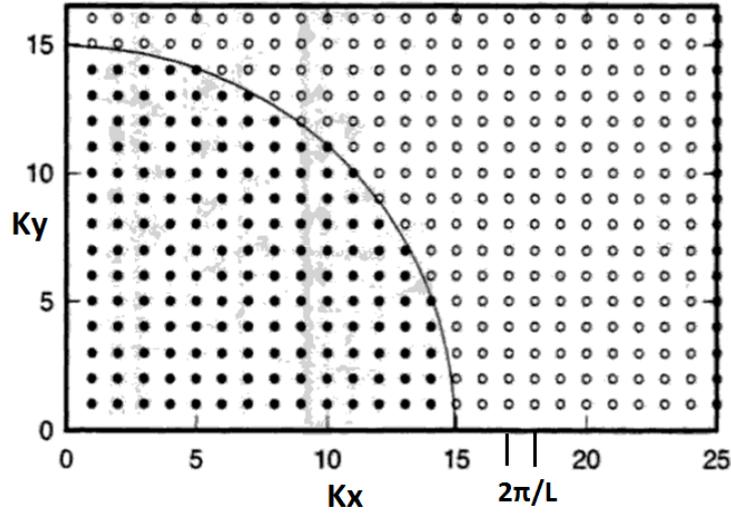


Figura 13 – Representação bidimensional de estados ocupados e vazios na esfera de Fermi. A separação entre estados é $2\pi/L$ [27]

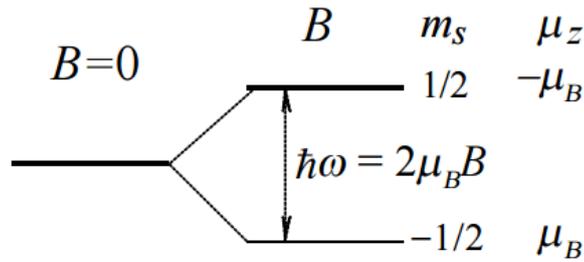


Figura 14 – Representação das sub-bandas para um elétron com um momento de spin [16].

A densidade de estados na ausência de um campo aplicado está dada pela seguinte equação,

$$N_{\pm}(E) = \frac{1}{2}N(E) \quad (2.10)$$

Na presença de um campo aplicado, existe um desdobramento dos níveis de energia com spin ($\pm 1/2$), então o numero de elétrons por unidade de volume com spin paralelo ao campo (menor energia) está dado pela seguinte formula,

$$n_{\uparrow} = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B}^{E_F} N(E + \mu_B B) dE \cong \frac{1}{2} \int_0^{E_F} N(E) dE + \frac{1}{2} \mu_B B N(E_F) \quad (2.11)$$

Assim temos que o número de elétrons por unidade de volume com spin contrário ao campo (maior energia) está dado por,

$$n_{\downarrow} = \frac{1}{2} \int_{\mu_B B}^{E_F} N(E - \mu_B B) dE \cong \frac{1}{2} \int_0^{E_F} N(E) dE - \frac{1}{2} \mu_B B N(E_F) \quad (2.12)$$

Assim, o aumento ou a redução do numero de elétrons por unidade de volume para spins *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow) é dada por;

$$\pm n_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{2} N(E_F) \mu_B B \quad (2.13)$$

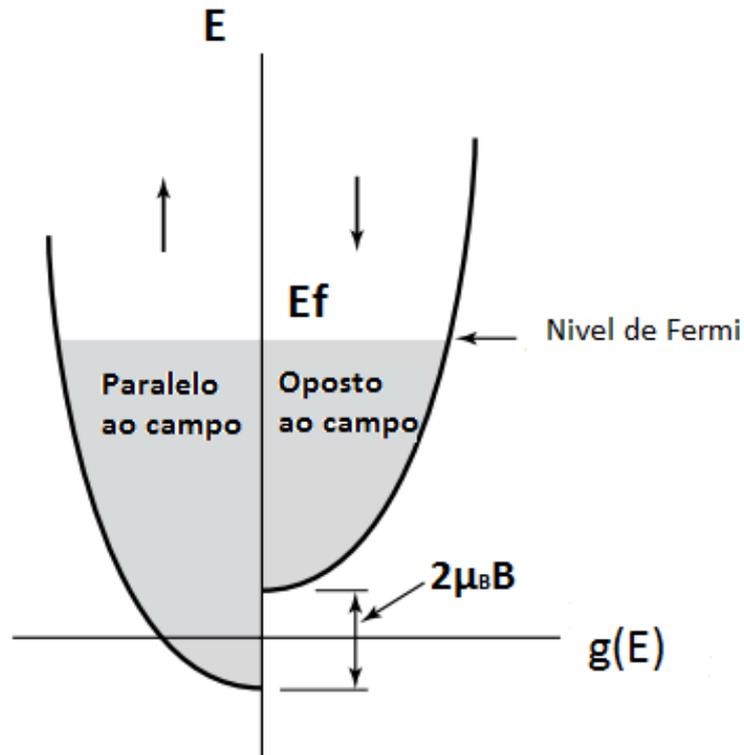


Figura 15 – Densidade de estados para spin up e $down$ com campo magnético aplicado, mostrando o deslocamento produzido de $2\mu_B B$ [28].

Lembrando que a magnetização é obtida assim;

$$M = \mu_B(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = N(E_F)\mu_B^2 B \quad (2.14)$$

Então, a susceptibilidade paramagnética de Pauli será dada por:

$$\chi_P = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \mu_0 N(E_F)\mu_B^2 = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \quad (2.15)$$

Como podemos ver, a suscetibilidade de Pauli é independente de T e diretamente proporcional à densidade de estados no nível de Fermi. O valor típico para metais comuns é de $10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ [26, 28].

2.2.5 Diamagnetismo

O diamagnetismo está baseado na interação entre o campo aplicado e o movimento dos elétrons na presença deste campo, representado na Figura 16. O diamagnetismo é geralmente ofuscado pelo paramagnetismo, exceto em elementos onde os elétrons estão dispostos em camadas eletrônicas fechadas, dando uma contribuição paramagnética nula [29].

Existem materiais que possuem resistência baixa (quase nula) à passagem da corrente elétrica abaixo de uma certa temperatura crítica T_C , estes materiais são conhecidos

como supercondutores, os quais apresentam outra propriedade magnética além da resistência zero tal como o efeito Meissner. Este efeito pode ser definido como a expulsão de um campo magnético aplicado do interior de um material, então o material se comporta como um diamagneto perfeito. Quando se esfria um material, este apresenta essas duas características (resistência zero e o efeito Meissner) a partir do T_C onde o material passa do estado normal ao estado supercondutor.

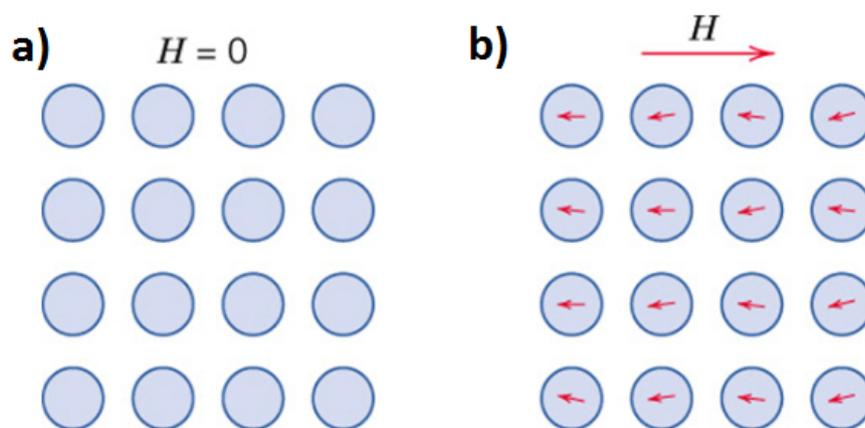


Figura 16 – Diamagnetismo, esquema de dipolos a) Na ausência de um campo externo, b) Com campo externo [24].

O movimento orbital dos elétrons na presença de um campo magnético externo gera correntes atômicas que produzem campos magnéticos contrários ao campo aplicado, de acordo com a lei de Lenz. Então, a magnetização induzida é negativa como mostrado na Figura 17 [26]. As principais características do diamagnetismo são: 1) uma magnetização fraca comparada ao ferromagnetismo e com sentido oposto ao campo aplicado, 2) uma susceptibilidade magnética negativa e a permeabilidade magnética menor que 1; e 3) a intensidade de resposta magnética é pequena, aproximadamente $\chi \approx -10^{-6} \text{ emu}$ [26].

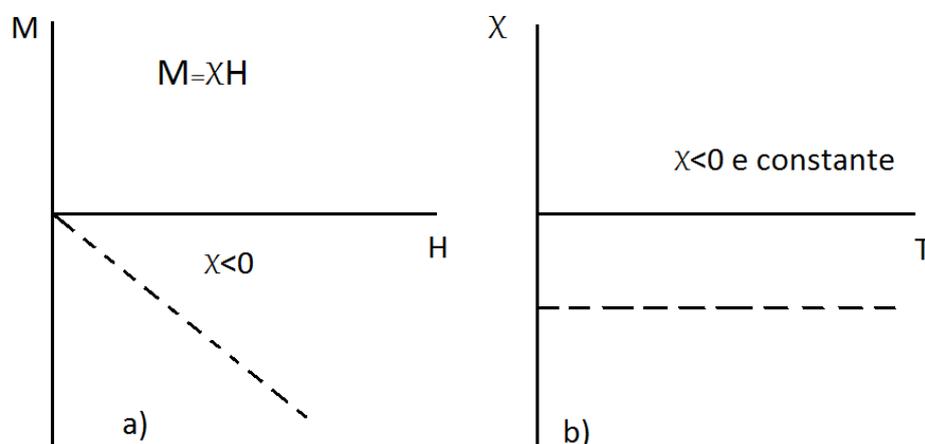


Figura 17 – Representação da a) magnetização e da susceptibilidade em função do campo e b) susceptibilidade em função da temperatura de um diamagneto.

2.3 Formação de domínios magnéticos no ferromagnetismo

Na seção 2.2.1 do ferromagnetismo, vimos que um ferromagneto apresenta uma magnetização volumétrica nula devido à formação de domínios magnéticos. Na ausência de um campo magnético externo, os domínios dispõem-se aleatoriamente, de tal forma que a magnetização total é zero. A energia total do sistema será dada pela soma das energias da equação 2.13 [30, 31].

$$E = E_{\text{magnetostática}} + E_{\text{anisotrópica}} + E_{\text{magnetoestrutiva}} + E_{\text{Zeeman}} + E_{\text{troca}} \quad (2.16)$$

A energia total no sistema ferromagnético tenderá a um valor mínimo, como discutiremos a seguir.

2.3.1 Energia magnetostática

A energia magnetostática surge com a interação de um campo magnético externo com o material ferromagnético. Esta energia pode ser minimizada com a formação de domínios magnéticos, como representado na Figura 18.

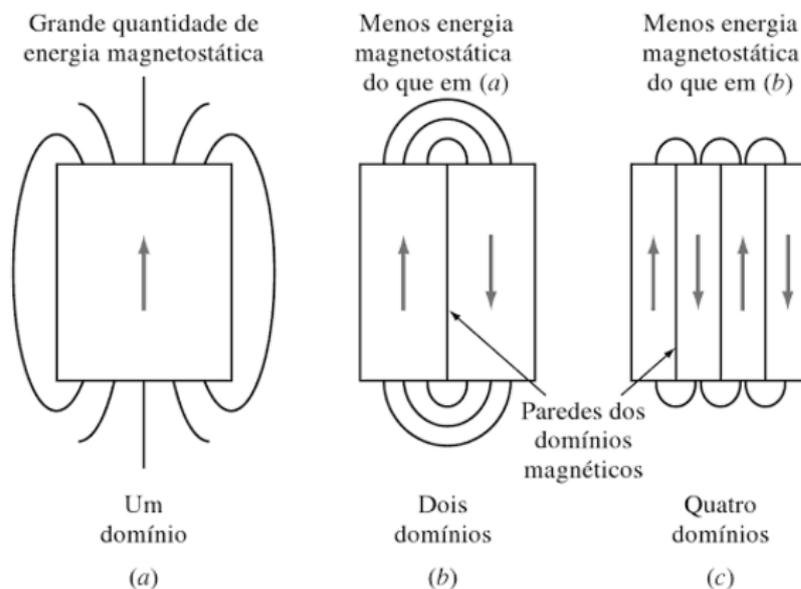


Figura 18 – Apresentação esquemática da redução de energia magnetostática com a divisão em domínios magnéticos. (a) configuração do monodomínio com alta energia magnetostática; (b) dividindo-se o domínio em dois a intensidade e extensão do campo são reduzidas; (c) com a divisão em mais domínios ocorre maior redução da energia, onde o campo fica mais confinado, ocupando uma região menor no espaço [28].

Este fato ocorre, pois a densidade de energia magnética no centro de um ímã é dada pela equação:

$$E = \frac{\mu_0}{2} \left(\frac{m}{v} \right)^2, \quad (2.17)$$

onde μ_0 é a permeabilidade no vácuo, m/v é o momento magnético m por unidade do volume v . Deste modo, com a redução do volume dos domínios existirá uma redução da energia magnetostática [32].

2.3.2 Energia de anisotropia

As propriedades magnéticas de materiais dependem fortemente do tipo de estrutura cristalina, apresentando comportamentos distintos para diferentes eixos cristalográficos. Esta característica é denominada anisotropia magnética. Nos materiais magnéticos existirá uma direção cristalográfica preferencial, em que os momentos se alinham espontaneamente, denominados eixos preferenciais. Este eixo é de menor energia, e a energia necessária para girar os momentos desta direção preferencial custará uma quantidade de energia, denominada energia de anisotropia. A Figura 19 apresenta a anisotropia para o Ferro [20, 29].

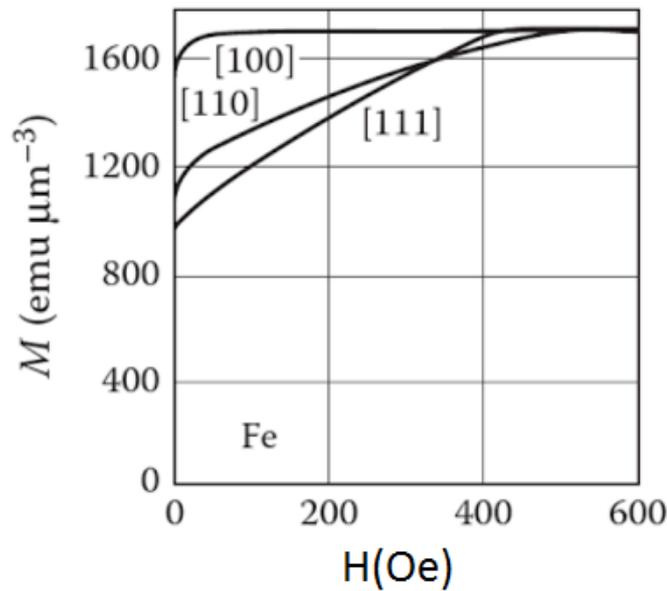


Figura 19 – Anisotropia magnetocristalina do Ferro, onde $\langle 100 \rangle$ é o eixo de fácil magnetização enquanto $\langle 111 \rangle$ é o eixo de difícil monetização [29, 33].

A anisotropia de um cristal orientado ao longo de um eixo fácil é dada por constantes anisotrópicas K_1, K_2, \dots, K_n , de acordo com a expressão,

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots, \quad (2.18)$$

onde θ é o ângulo entre a direção fácil e o momento magnético. Em geral, o primeiro termo é o que tem valor significativo, de modo que os outros termos são desprezados. Pode-se definir então o campo anisotrópico H_A dado pela equação:

$$H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S}, \quad (2.19)$$

onde, M_S é a magnetização de saturação para um eixo preferencial a uma dada temperatura. Ao aplicar um campo externo da ordem H_A em outra direção cristalográfica seria possível movimentar a magnetização do seu eixo preferencial [30, 34].

2.3.3 Energia magnetostritiva ou magnetostricção

Alguns materiais submetidos a um campo magnético geram uma tensão na rede cristalina que acarreta em uma mudança nas dimensões, e fazendo com que os momentos magnéticos sintam um aumento da energia de interação dentro do cristal. Na rede cristalina esta energia depende da separação entre os momentos magnéticos e suas orientações, afetando assim a magnetização e outras propriedades. Este fenômeno é denominado magnetostricção, e pode ser positivo se o material sofrer um aumento das dimensões, ou negativa se ocorrer uma redução [30].

2.3.4 Energia de Zeeman

A energia Zeeman é a energia de interação entre os momentos magnéticos de um material na presença de um campo magnético externo \vec{H} e é definida pela equação 2.20 que está dado no sistema SI [35].

$$E_{Zeeman} = -\mu_0 \int \vec{M} \cdot \vec{H} dV, \quad (2.20)$$

onde, V é o volume da amostra.

No caso da ausência de um campo externo, de acordo com o que foi discutido nos itens acima, somente o termo de energia de anisotropia seria considerado [35, 36].

2.3.5 Energia de Troca

A energia de troca tem sua origem no princípio de exclusão de Pauli, que proíbe que dois elétrons com spins paralelos ocupem o mesmo estado de energia. Se dois elétrons têm valores de spin iguais (pode ser *spin up*) a parte espacial da função de onda deve ser antissimétrica. Considerando agora a energia total destes dois elétrons, sabemos que existe uma forte repulsão de Coulomb quando estes elétrons estão próximos. Se a função de onda é antissimétrica, isso não acontece, então há menos repulsão de Coulomb e a energia geral é menor. Podemos definir de forma simples que a energia de troca é a diferença de energia entre as configurações de spins paralelos e anti-paralelos.

Para entender melhor esta energia, devemos citar o caso de uma molécula de hidrogênio H_2 . Os cálculos qualitativos foram realizados primeiramente por W. Heitler e F. London em 1927 [37]. Na Figura 20 um átomo A (núcleo a) com elétron 1 e um átomo

B (núcleo b) com elétron 2, a probabilidade de encontrar o elétron 1 no núcleo b e do elétron 2 no núcleo a é muito pequena ou nula no caso isolado.

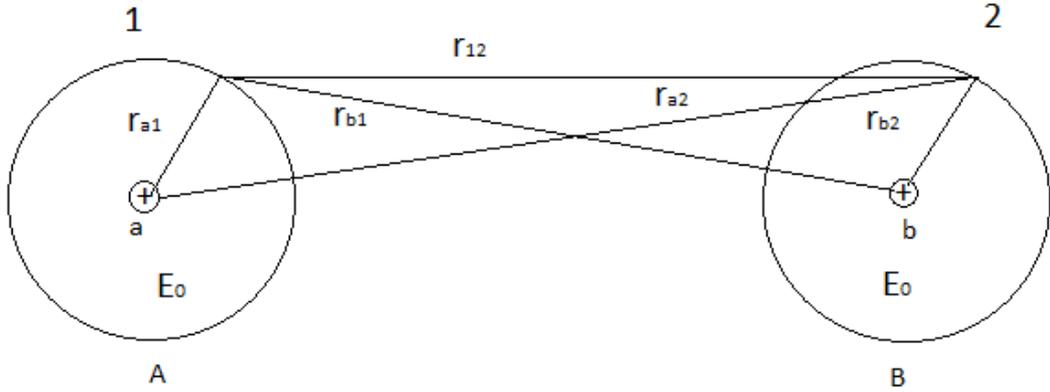


Figura 20 – Representação de dois elétrons 1 e 2 com núcleos a e b , respectivamente.

Mas se esta distância for reduzida de modo a haver uma superposição destes estados eletrônicos ocorrerá o efeito conhecido como *coletivização*. Neste caso haverá uma mudança na distribuição eletrônica $|\Psi|^2$ e na energia total do sistema, comparada a $2E_0$ no caso dos átomos isolados. Quando estes átomos estiverem próximos o suficiente (da ordem do parâmetro de rede) os átomos de hidrogênio terão valores de energia que dependem da direção dos spins dos elétrons:

$$U = 2E_0 + \frac{K \pm A}{1 + D^2}, \quad (2.21)$$

sendo que o sinal positivo se refere a configuração antiparalela e o sinal negativo a configuração paralela, K é a energia de interação eletrostática, A é a energia de troca e D é a integral de sobreposição das funções de onda dos elétrons ($0 \leq S \leq 1$) [38]. Este segundo termo da equação 2.21 é a energia devido a coletivização mencionado no texto acima, o parâmetro A fornece a medida de força de atração que surgirá entre os átomos. O sinal deste parâmetro é negativo e muito maior que K ($|A| \gg |K|$), sendo a expressão de A dada pela equação:

$$A = -\mathcal{J}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j), \quad (2.22)$$

onde \mathcal{J} é a integral de troca e $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$ os spins totais dos átomos interagentes [39].

A integral de troca \mathcal{J} dá uma medida de probabilidade do elétron 1 ser encontrado no átomo B e do elétron 2 ser encontrado no átomo A , e pode ser escrito como:

$$\mathcal{J} = \int \left(\frac{q^2}{r} + \frac{q^2}{r_{12}} - \frac{q^2}{r_{b1}} - \frac{q^2}{r_{a2}} \right) \Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(2)} \Psi_a^{(2)} \Psi_b^{(1)} dV_1 dV_2 \quad (2.23)$$

nesta equação temos:

$\frac{q^2}{r}$ é a interação entre os núcleos.

$\frac{q^2}{r_{12}}$ é a interação entre os elétrons.

$-\frac{q^2}{r_{b1}}$ e $-\frac{q^2}{r_{a2}}$ são as interações de atração do elétron 1 pelo núcleo b e do elétron 2 pelo núcleo a .

$\Psi_a^{(1)}$ e $\Psi_b^{(2)}$ são as funções de onda dos elétrons 1 e 2 nos núcleos a e b , respectivamente.

$\Psi_a^{(2)}$ e $\Psi_b^{(1)}$ são as funções que descrevem a probabilidade do elétron 1 estar no núcleo b e do elétron 2 estar no núcleo a .

dV_1 e dV_2 são elementos de volume.

Deste modo, vemos que \mathcal{J} poderá ser positivo ou negativo, dependendo das dimensões interatômicas e das ligações eletrônicas. Quando o sinal de \mathcal{J} é negativo ($\mathcal{J} < 0$), a energia A será positiva, e U será menor que $2E_0$ se $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$ forem antiparalelos.

Se ($\mathcal{J} > 0$), A será negativo e a energia total do sistema será mínima se $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$ forem paralelos.

2.4 A teoria do campo médio

Para uma melhor explicação da magnetização espontânea, Pierre Weiss postulou a existência de um campo magnético interno ou campo médio [23]. O argumento de Weiss baseou-se no pressuposto de que este campo interno poderia alinhar os momentos magnéticos, e que o campo total no material seria a soma do campo magnético externo \vec{H} e um campo molecular interno \vec{B}_m ,

$$\vec{B} = \vec{H} + \vec{B}_m \quad (2.24)$$

Para um ferromagneto o \vec{B}_m alinha os momentos magnéticos, por isso a interação de troca resulta ser positiva. Este campo B_m pode ser expresso em termos da magnetização espontânea da seguinte forma [40]:

$$\vec{B}_m = \lambda \vec{M} = \lambda_m n \vec{\mu}, \quad (2.25)$$

onde, λ é uma constante que parametriza o \vec{B}_m como função da magnetização, \vec{M} , n é o número de momentos por unidade de volume e $\vec{\mu}$ é o momento magnético. Para o caso ferromagnético $\lambda > 0$. A baixas temperaturas o campo molecular pode alinhar os momentos magnéticos mesmo na ausência de um campo externo aplicado [9]. Lembrando que o momento magnético de um átomo está dado por:

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \langle \vec{J} \rangle_T, \quad (2.26)$$

com g sendo fator de Landé e $\langle \vec{J} \rangle_T$ a média térmica do momento total \vec{J} . Usando a equação (2.26) na equação (2.25) obtemos a equação (2.27).

$$\vec{B}_m = -\lambda_m n g \mu_B \langle \vec{J} \rangle_T \quad (2.27)$$

Mas devemos considerar o campo total para encontrar a relação da temperatura crítica com a magnetização, dado em (2.24), e utilizando a função de Brillouin obtém-se a seguinte relação para a magnetização total, (2.28):

$$M = M_S B_J(x), \quad (2.28)$$

onde, M_S é a magnetização de saturação e o argumento da função de Brillouin $x = g\mu_B \vec{J}\vec{B}/k_B T$.

Para $T \geq T_C$ e pequenos valores de campo magnético, teremos $x \ll 1$. Deste modo podemos reescrever a expressão (2.28) como:

$$\frac{M}{M_s} \approx \frac{g\mu_B(J+1)}{3k_B} \frac{\vec{B}_0 + \lambda\vec{M}}{T} \quad (2.29)$$

Assim,

$$\frac{M}{M_S} \approx \frac{T_C}{\lambda M_S} \frac{\vec{B}_0 + \lambda\vec{M}}{T} \quad (2.30)$$

Reorganizando o valor do campo total \vec{B} ,

$$\frac{M}{M_S} \left(1 - \frac{T_C}{T}\right) \approx \frac{T_C \vec{B}}{\lambda M_S} \quad (2.31)$$

Obtemos uma expressão já conhecida como a lei de Curie-Weiss [9, 23, 40].

$$\chi = \lim_{\vec{B} \rightarrow 0} \frac{\mu_0 \vec{M}}{\vec{B}} \propto \frac{1}{T - T_C} \quad (2.32)$$

Por último, o modelo de Weiss pode ser aplicado em sistemas de elétrons localizados à temperaturas acima da T_C . O caso de sistemas de elétrons itinerantes será discutido no próximo tópico.

2.5 Magnetismo Itinerante

As funções de onda dos elétrons em um sólido podem sofrer sobreposição, deste modo podemos distinguir duas classes de materiais: a primeira, em que a distribuição espacial das funções de onda dos elétrons é bem localizada e considera-se que ocorre uma sobreposição pequena dos orbitais; a segunda classe onde os elétrons tem funções de onda deslocalizadas e ocorre uma sobreposição considerável dos orbitais, i. e., forte hibridização. No primeiro caso o fenômeno é conhecido como magnetismo localizado, em geral em elementos com camada $3d$ ou $4f$ incompletos, enquanto o segundo caso é conhecido como magnetismo itinerante [41].

O magnetismo itinerante, também conhecido como o magnetismo de banda, pois depende das propriedades das bandas de energia e da estrutura eletrônica. Os metais de

transição têm a banda 3d (que é interna e localizada no íon da rede), hibridizada com 4s (provedora de elétrons de condução). O Cromo "Cr" é um exemplo de elemento puro antiferromagnético itinerante com densidade de onda de spin, enquanto outros poucos exemplos encontrados na literatura são na forma de ligas, em que ocorre uma combinação de magnetismo localizado e itinerante [42, 43].

A rede cristalina sofre uma perturbação gerada por átomos vizinhos, em que os elétrons nos níveis mais externos determinam a intensidade da força de coesão. O comportamento dos elétrons sob estas forças explicam as propriedades magnéticas dos materiais. A mecânica quântica ajuda no entendimento deste fenômeno, sendo mais viável adotar aproximações nos modelos propostos. Os modelos propostos para o entendimento do magnetismo itinerante que mencionaremos nesta tese são: o modelo de Heisenberg (Teoria de momentos localizados) já mencionado na seção 2.3, o modelo de Hubbard (Teoria das flutuações do spin) e o critério de Stoner (Teoria de elétrons itinerantes), Figura 21 [44].

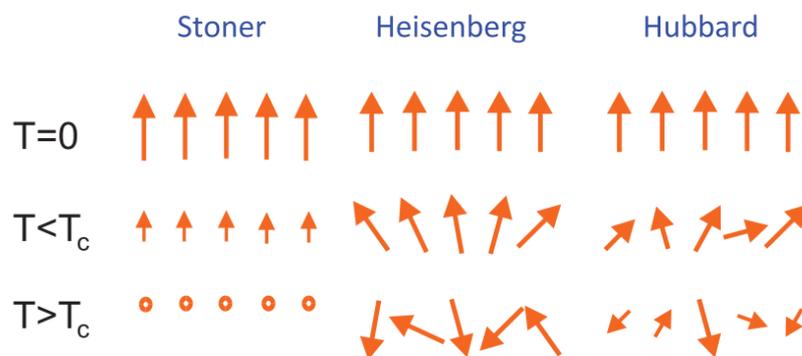


Figura 21 – Modelos magnéticos. a) Stoner, para elétrons itinerantes fracos; b) Heisenberg, para momentos magnéticos localizados; c) Hubbard, para flutuações de spin de elétrons correlacionados [44].

2.5.1 Modelo de Hubbard

O modelo de Hubbard foi proposto por Martin Gutzwiller [45], Junjiro Kanamori [46] e John Hubbard [47] no início da década dos anos 60, possibilitando o entendimento de transição metal-isolante em materiais óxidos isolantes antiferromagnéticos como o FeO , NiO , CoO . Este modelo permite, de forma simples, entender como a interação entre os elétrons pode dar origem ao estado isolante, magnético e até mesmo supercondutor, observado em diversos compostos.

O modelo considera que o *hopping* de elétrons ocorre somente entre átomos vizinhos e a repulsão coulombiana ocorre somente entre elétrons no mesmo plano cristalográfico (intra-sítio). Esta interação coulombiana intra-sítio fornece uma correção para as correlações eletrônicas, normalmente desprezadas em outros modelos. Supõe-se assim, que

a interação Coulombiana entre dois elétrons no mesmo sítio é a maior interação sentida no sistema. Deste modo haverá uma energia $U = 0$ no caso do átomo possuir um elétron apenas, e $U \neq 0$ no caso do átomo possuir dois elétrons (considerando o modelo mais simples possível). O hamiltoniano de Hubbard é dado pela equação (2.33)

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (2.33)$$

onde t_{ij} é a matriz de elétron *hopping* entre os sítios i e j ; σ é o spin do elétron, $c_{i\sigma}^{\dagger}$, $c_{i\sigma}$ são os operadores de criação e aniquilação de um elétron de spin σ no sítio i e $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$ dá o número de ocupação no sítio i [48].

Dependendo do sinal da energia U intra-sítio, diferentes propriedades físicas ocorrem no material, como o estado metálico paramagnético, isolante antiferromagnético (no caso $U > 0$ repulsivo); estado isolante com onda de densidade de carga (no caso $U < 0$ atrativo). O modelo de Hubbard é especialmente importante para explicar o caso de um isolante de Mott, que não pode ser explicado no modelo convencional da teoria de bandas. No caso em que existe um elétron por sítio, o custo de energia U para mover um elétron de um sítio a outro é muito alto, de modo que o movimento dos elétrons se torna proibitivo (isolante de Mott) [49].

2.5.2 Modelo de Stoner

No modelo de magnetismo localizado de Weiss [50], a projeção do momento magnético na direção do campo externo $\vec{B} = B\hat{R}$ é igual a:

$$\mu_J^Z = -g\mu_B m_J, \quad (2.34)$$

onde $g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$ (fator de Landé), e $m_J = -J, -(J+1), \dots, J$ (o número quântico magnético) para todos os $(2J+1)$ valores possíveis. $\langle \vec{\mu} \rangle = -g\mu_B \langle \vec{J} \rangle$
Lembrando que:

$$J = L + S, L + S + 1, \dots, L - S \text{ para } L > S$$

$$J = S + L, S + L - 1, \dots, S - L \text{ para } S < L,$$

de acordo com as regras de Hund [51]. De acordo à equação 2.35, os momentos paramagnéticos efetivos das terras raras apresentam valores inteiros como mostrado na Figura 22, e cujo magnetismo localizado pode ser tratado como no caso dos átomos livres. Os elementos que se afastam desta tendência são o Eu^{3+} e Sm^{3+} , os quais são melhor discutido na referencia [52].

$$p_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}. \quad (2.35)$$

Este modelo explica bem o magnetismo localizado das terras raras, onde a distribuição espacial dos elétrons da camada $4f$ é muito localizada, assemelhando-se ao caso

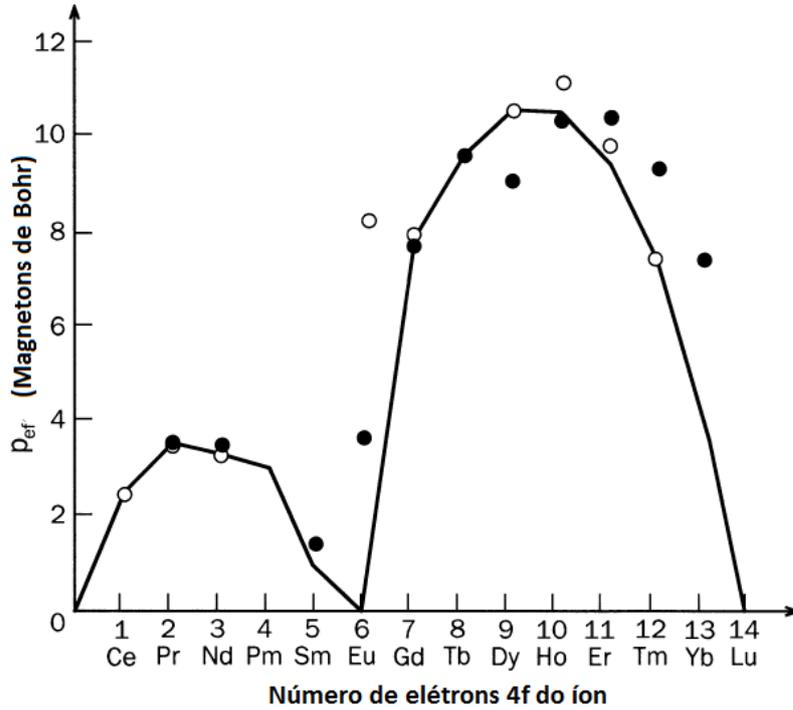


Figura 22 – Valores experimentais do momento paramagnético efetivo das terras raras calculados com a formula 2.35. Os círculos abertos pertence a óxidos com formula R_2O_3 e os círculos cheios aos metais, ambas em função do número dos elétrons $4f$ [52].

dos átomos livres. Entretanto, nos elementos de transição, os orbitais $5d$ e $6s$ tem uma distribuição espacial alargada e que se estende através do metal, constituindo o gás de elétrons de condução. Estes elétrons formam bandas de energia, devido a superposição das funções de onda. Elétrons deslocalizados são tratados na teoria de Bloch [53] como ondas planas que possuem a simetria translacional da rede cristalina:

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.36)$$

onde $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda de um elétron, \vec{R} é o vetor da rede de Bravais, \vec{k} é o vetor de onda dos elétrons e $\Psi(\vec{r} - \vec{R})$ é a função de onda do elétron que possui a simetria de translação da rede ao mover-se em um potencial periódico $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$ da rede cristalina.

Neste cenário não é mais possível tratar o magnetismo do material com um modelo localizado. Além disso, para os elementos de transição que possuem em geral uma simetria cúbica, devemos considerar o desdobramento dos níveis do campo cristalino. Este efeito geométrico é devido as interações eletrostáticas entre os íons, e é responsável pela quebra da simetria esférica, no caso dos átomos livres, assemelhando-se a simetria da rede cristalina [23]. É possível verificar que, em geral, nos metais de transição sob o efeito do campo cristalino, ocorrerá o cancelamento do momento orbital, de modo que as propriedades serão descritas pelo vetor de onda \vec{k} dos estados de Bloch e pelo número quântico do spin. Deste modo, o magnetismo destes materiais pode ser descrito pelo modelo de

magnetismo itinerante formulado em 1930 por Stoner [41, 54].

Em 1930, Stoner considerava que os elétrons das bandas incompletas geravam as propriedades magnéticas. Este modelo baseia-se nas seguintes premissas: 1) o magnetismo provém dos elétrons na camada d parcialmente preenchida; 2) Usa-se um campo molecular, onde considera-se a interação de troca; 3) utiliza-se a estatística de Fermi-Dirac [23].

A densidade de estados de energia é o número de estados quânticos disponíveis com energia E que existe para uma partícula, assim, quanto maior seja a energia do sistema maior é o número de estados possíveis. Esta densidade total de estados de energia $N(E)$ para um gás de elétrons livres (itinerantes) é dado pela seguinte equação (2.37)

$$N(E) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}, \quad (2.37)$$

onde m_e é a massa do elétron e E a energia. Cada estado de energia pode ser ocupado somente por dois elétrons com spins com sentido diferente entre sim $m_S = +1/2$ e $m_S = -1/2$, onde m_S é o número quântico de spin. A $T = 0K$, o número total de elétrons N no volume V é dada pela expressão (2.38) [52].

$$N = \frac{8\pi V}{3} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}, \quad (2.38)$$

de modo que a densidade total de estados $N(E)$ para um sistema tridimensional pode ser reescrita como:

$$N(E) = \frac{3}{2} \left(\frac{N}{E_F^{3/2}} \right) E^{1/2}, \quad (2.39)$$

Com a aplicação de um campo externo de indução B_0 haverá um deslocamento das bandas de spins $m_S = \pm 1/2$ com energias magnéticas correspondentes de $\mp \mu_B B_0$ [52]. Então, o número total de elétrons por unidade de volume ($n = N/V$) deve se manter constante e pode ser representado como $n = n_\uparrow + n_\downarrow$, onde n_\uparrow representa todos os elétrons com spin paralelo ao campo ($m_S = +1/2$), enquanto n_\downarrow representa todos os elétrons com spin antiparalelo ao campo ($m_S = -1/2$). Assim temos que a magnetização resultante será dada pela diferença entre a ocupação dos elétrons nas banda com spin *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow), de acordo com a equação (2.40). Na Figura 23(a) mostramos de forma esquemática o deslocamento de bandas para spins opostos na presença do campo magnético.

$$M = \mu_B(n_\uparrow - n_\downarrow) \quad (2.40)$$

Podemos descrever um campo molecular \vec{B}_m devido a magnetização resultante como:

$$\vec{B}_m = \lambda_m \vec{M}, \quad (2.41)$$

onde λ_m é a constante (ou coeficiente) do campo molecular.

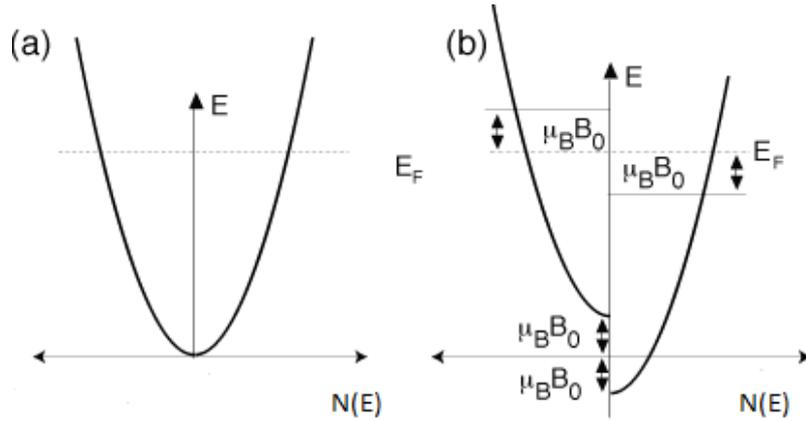


Figura 23 – Densidade total de estados de um gás de elétrons livres para o caso tridimensional a) Para spins com sentidos opostos sem campo aplicado; b) Para um campo de indução externo aplicado, em que as bandas são deslocadas por uma energia magnética correspondente (vide o texto) [23].

A interação da magnetização (eq. 2.40) da banda desdobrada com este campo molecular pode ser descrita como:

$$H_m = -\vec{M} \cdot \vec{B}_m \quad (2.42)$$

Quando o gás de elétrons é magnetizado, as bandas n_\uparrow e n_\downarrow são desdobradas, e a variação e energia total E_T será dada por:

$$\Delta E_T = \frac{(n_\uparrow - n_\downarrow)^2}{2UN(E_F)} [1 - UN(E_F)], \quad (2.43)$$

onde $U = \lambda_m \mu_B^2$ e o parâmetro de Stoner, $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi. Deste modo, devemos verificar os seguintes regimes para esta equação:

$$\text{Se } \begin{cases} [1 - UN(E_F)] > 0, & \Delta E_T \text{ é mínimo para } M = 0 \\ (n_\uparrow - n_\downarrow = 0) \\ [1 - UN(E_F)] < 0, & \Delta E_T \text{ é mínimo para } M \neq 0 \\ (n_\uparrow - n_\downarrow \neq 0) \end{cases}$$

A segunda condição é o critério de *Stoner* para o regime ferromagnético, em que a magnetização espontânea M_0 é não nula. Neste regime as bandas de energia de spin *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow) são separadas por uma lacuna de energia Δ_{IT} , que na ausência de campo externa pode ser escrita como:

$$\Delta_{IT} = \frac{UM_0}{\mu_B}, \quad (2.44)$$

e é conhecida como lacuna de energia de Stoner. No caso de ferromagnetos fracos a teoria de Stoner-Wohlfarth deduz uma expressão analítica para a temperatura de ordenamento de Curie, e dada por:

$$T_C^{SW} \approx \mathcal{A}(\alpha - 1)^{1/2}, \quad (2.45)$$

onde $\alpha = UN(E_F)$ é o fator de Stoner e \mathcal{A} .

A teoria para obter a magnetização $T \neq 0$ está bem explicada no texto da referencia [52] e não será abordado nesta tese.

2.6 Propriedades de transporte elétrico

A resistividade elétrica em metais puros não magnéticos pode ser descrita, de acordo com a regra de Mathiessen, da seguinte forma:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{fon}(T) + \rho_{e-e}(T), \quad (2.46)$$

onde $\rho_{fon}(T)$ é a contribuição de fônons e $\rho_{e-e}(T)$ é a contribuição elétron-elétron. Apenas por uma questão de clareza, devemos mencionar que a regra de Matthiessen é uma regra empírica, que assume que a resistividade total de um material será dada pela soma simples das resistividades devido aos diferentes mecanismos de espalhamento eletrônico, tal que:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_1(T) + \rho_2(T) + \dots, \quad (2.47)$$

onde $\rho_1(T)$, $\rho_2(T)$, etc... são as resistividades devidas aos diferentes mecanismos de espalhamentos.

A teoria envolvida para este caso é bastante extensa e complexa, de modo que não será possível entrar em detalhes nesta tese, mas gostaríamos de mencionar alguns pontos interessantes e importantes para o entendimento destes mecanismos de espalhamentos. Precisamos ressaltar que neste texto estamos sempre considerando materiais metálicos não magnéticos e magnéticos.

A Figura 24 mostra o gráfico de $\rho(T)$ típico de metais puros não magnéticos. Existem três regimes distintos, quais sejam:

- Regime independente de T em mais baixas temperaturas.
- Regime intermediário proporcional a T^n .
- Regime linear com T em alta temperatura.

O primeiro regime mencionado, representado por ρ_0 é devido ao espalhamento dos elétrons de condução pelas impurezas, defeitos, deslocamentos, etc... existentes na rede cristalina. Este mecanismo não depende da temperatura e é dominante, em geral, abaixo da temperatura de Debye (Θ_D), que é a temperatura acima da qual todos os modos de vibração da rede (ou fônons) são excitados. O potencial não periódico destes centros espalhadores darão sempre uma contribuição não desprezível para $\rho(T)$.

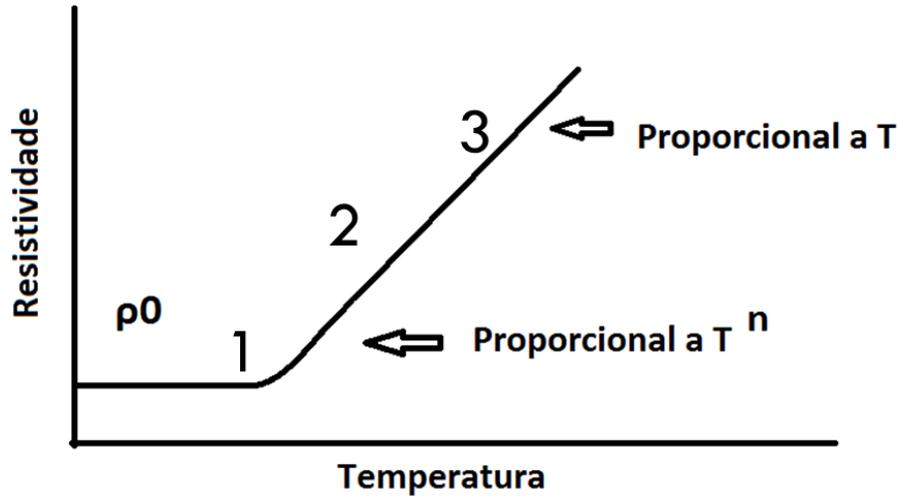


Figura 24 – Representação esquemática da resistividade em função da temperatura para um metal puro com três regimes distintos.

No regime seguinte, pode-se observar uma curvatura acentuada da resistividade separando os dois regimes independente de T (ρ_0) e linear com T . Nesta região de temperatura, dois mecanismos devem ser observados, quais sejam, o espalhamento elétron-elétron $\rho_{e-e}(T)$ e o espalhamento elétron-fônon $\rho_{fon}(T)$. O termo $\rho_{e-e}(T)$ é obtido da teoria de líquidos de Fermi (LF) [55], e contempla somente o espalhamento inelástico entre os elétrons de condução que produz um termo quadrático, dado por:

$$\rho_{e-e}(T) = AT^2, \quad (2.48)$$

onde A é linearmente proporcional a massa efetiva dos elétrons de condução (m^*). No caso dos metais puros não magnéticos este termo somente é observado em muitas baixas temperaturas (mK) e altíssimo grau de pureza do metal. Em geral é desprezível. Em materiais de elétrons pesados, onde a massa dos elétrons de condução é fortemente renormalizada, podendo apresentar um aumento de até 1000 vezes a massa do elétron livre (m_e), este termo AT^2 passa a ter um carácter dominante, mesmo em temperaturas na faixa da temperatura de ebulição de hélio líquido [56].

Devemos considerar também o termo $\rho_{fon}(T)$ devido as vibrações da rede, que de acordo com a teoria de Bloch-Grieneissen [57] é dado pela equação geral:

$$\rho_{fon}(T) = 4R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(1 - e^{-x})(e^x - 1)}, \quad (2.49)$$

onde $x = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$, Θ_D é a temperatura de Debye, R é a constante de acoplamento elétron-fônon, ω_D é a frequência de corte de Debye. Esta contribuição para resistividade pode ser resolvida exatamente em dois limites distintos [28].

- a) $T > \Theta_D$, a integral se reduz a $\left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^4$ e $\rho_{fon}(T) \propto T$.

b) $T < \Theta_D$, a integral se reduz a uma constante e $\rho_{fon}(T) \propto T^5$.

Deste modo, na região onde existe uma curvatura, observada na Figura 24, o termo $\rho_{fon}(T) \propto T^5$ é dominante, enquanto que em temperaturas mais altas o comportamento linear $\rho_{fon}(T) \propto T$ é também devido aos fônons da rede cristalina, como discutido no texto acima.

Devemos ainda considerar o mecanismo de espalhamento dos elétrons de condução por momentos magnéticos presentes no material. Estes momentos podem estar diluídos na rede cristalina, como uma impureza no metal, ou podem fazer parte da rede cristalina. Citamos, por exemplo, o cobre puro com uma porcentagem pequena de Fe (elemento de transição com camada d incompleta) [58] como impureza diluída, e o $CeRu_2Ge_2$ como material ferromagnético, onde o Ce no estado $4f^1$ carrega momento magnético e é parte da rede cristalina do material, não podendo ser tratado como uma impureza [59].

No caso de uma impureza magnética diluída em um metal, deve-se considerar o espalhamento dos elétrons de condução por estes momentos magnéticos diluídos. Estes momentos não interagem entre si, de modo que são tratados como paramagnéticos. Neste caso aparecera um mínimo na curva de resistividade seguido de um aumento logarítmico em baixas de temperaturas. Este efeito foi observado na década de 30, mas o primeiro modelo teórico foi proposto por J. Kondo em 1964 [60] e passou a ser conhecida como efeito Kondo.

Este modelo foi desenvolvido para uma impureza única de spin $1/2$ com uma densidade de elétrons de condução localizada em torno da impureza, com uma interação de troca J_K antiferromagnética entre a impureza e a nuvem de condução. A resistividade obtida através deste modelo de Kondo é dado por:

$$\rho_K = \rho_{spd}[1 + \alpha N(E_F)J_K(T/T_F)], \quad (2.50)$$

onde α depende da natureza do momento localizado, T_F é a temperatura de Fermi, $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e ρ_{spd} é a resistividade do material na ausência do momento local.

Nos materiais metálicos magnéticos contendo elementos de terras raras (TR) com camada f incompleta, em que o íon magnético agora pode se ordenar na rede cristalina, se deve ter em conta dois regimes. a) O regime $T > T_{ord}$ (T_{ord} - temperatura de ordenamento), ou seja, no estado paramagnético; b) Regime $T < T_{ord}$, no estado magnético.

O problema do espalhamento dos elétrons de condução por momentos no estado paramagnético foi tratado em diversos trabalhos [61] [62] [63] e a resistividade magnética pode ser escrita como:

$$\rho_{mag}(T) = \frac{3\pi Nm^*}{2\hbar e^2 E_F} |\mathcal{J}|^2 (g-1)^2 J(J+1), \quad (2.51)$$

onde m^* é a massa efetiva do elétron, e é a carga do elétron, E_F é a energia de Fermi, N é o número de elétrons, $J(J+1)(g-1)^2$ é o fator de De Gennes [64], \mathcal{J} é a integral de energia de interação entre a nuvem eletrônica polarizada e o momento magnético.

A equação 2.51 foi obtida para o caso de haver somente uma espécie de íon magnético na liga. Para o caso de mais de uma espécie magnética consultar a referência [65].

A polarização indireta \mathcal{J}_{ex} dos elétrons de condução $s-p$ pela interação direta $s-f$ tem caráter oscilatório com variação espacial, e com um fator de amortecimento de longo alcance, dado por:

$$\mathcal{J}_{ex}(\vec{R}) = \frac{m|\mathcal{J}|^2}{4\pi^3|\vec{R}|^4} [2k_F\vec{R}\cos(2k_F\vec{R}) - \text{sen}(2k_F\vec{R})], \quad (2.52)$$

onde k_F é o vetor de Fermi, \mathcal{J} é a interação de troca direta entre os elétrons sp e f ; \vec{R} é a coordenada espacial do átomo magnético. Deste modo, vemos que elétrons de condução polarizado indiretamente podem colidir magneticamente com outro átomo R . Esta interação é denominada de *RKKY* (Ruderman - Kittel - Kasuya - Yoshida) [66] e é importante para descrever as propriedades elétricas de materiais intermetálicos contendo terras-raras magnéticas.

A título de curiosidade, é interessante citar o caso de compostos intermetálicos nos quais o íon magnético possui camada f instável, como Ce, Yb, Eu ou U. Algumas famílias de compostos formados por um destes elementos, um metal de transição, e podendo conter ainda um metalóide como Ge ou Si, apresentam propriedades físicas exóticas devido a forte renormalização da massa efetiva (m^*) dos elétrons de condução. O valor de m^* pode atingir valores até 1000 vezes a massa do elétron livre, e por isso estes materiais são denominados *Férmions Pesados*. As propriedades físicas em baixas temperaturas demonstram existir uma forte competição entre a interação *RKKY* e o efeito Kondo, dando origem a uma grande diversidade de estados fundamentais interessantes. A competição entre estas duas escalas de energia de interação pode levar o sistema ao estado de não líquido de Fermi (NLF), em $T \rightarrow 0$ [67]. Em geral o estado NLF é conduzido no material variando parâmetros de controle como pressão aplicada, dopagem química ou campo magnético. Poucos são os exemplos de sistemas NLF na composição estequiométrica e em condições ambiente.

No estado NFL as propriedades físicas do material diferem sobremaneira do estado de líquido de Fermi (LF), como por exemplo, a resistividade elétrica passa a ter uma dependência linear com a temperatura ($\rho(T) \propto T$). Outras propriedades também diferem, como o comportamento logarítmico do calor específico ($C_V \sim T \ln T$) e da susceptibilidade magnética ($\chi \sim \ln T$). Estes comportamentos são observados sempre em muito baixas temperaturas $T \rightarrow 0$, e é conhecido como ponto crítico quântico (PCQ).

Voltando ao problema do espalhamento eletrônico por momentos localizado, devemos agora discutir o regime de $T < T_{ord}$. Nesta região, o tratamento adequado é feito considerando o espalhamento dos elétrons de condução por ondas de spin (mágnons) [68].

O cálculo da resistividade, neste caso, leva em conta o espectro de frequências das ondas de spin $\omega(\vec{q})$, onde \vec{q} é o vector de propagação que depende do tipo de ordenamento magnético. Além disso, na presença de anisotropia, ocorrerá uma lacuna Δ no espectro de mágnons que influencia fortemente a dependência com a temperatura da resistividade. Nas equações 2.53 e 2.54 reproduzimos o resultado obtido para a resistividade elétrica para o ordenamento ferromagnético e antiferromagnético, respectivamente [69].

$$\rho_{FM} = bT\Delta e^{\Delta/k_B T} \left[1 + 2 \frac{k_B T}{\Delta} \right] \quad (2.53)$$

e

$$\rho_{AFM} = a \frac{\Delta^{3/2}}{k_B} T^{1/2} e^{\Delta/k_B T} \left[1 + \frac{2 k_B T}{3 \Delta} + \frac{2 k_B T^2}{15 \Delta} \right], \quad (2.54)$$

onde a e b são constantes relacionadas com a dureza das ondas de spin (fator de stiffness) [70].

Entretanto, o composto objeto do presente estudo é um ferromagneto itinerante, e a seguir veremos como tratar o espalhamento eletrônico neste tipo de material. A primeira descrição teórica para o magnetismo itinerante (ferromagnetismo e paramagnetismo) como já visto na seção 2.5, foi dada por Stoner e Wohlfarth (SW). Esta teoria prediz uma susceptibilidade magnética acima de uma temperatura característica T_C^{SW} ($T > T_C^{SW}$), que não é do tipo Curie, e dada por [65]:

$$\chi \propto \frac{1}{T^2 - (T_C^{SW})^2} \quad (2.55)$$

Entretanto, a maioria dos sistemas itinerantes obedecem a lei de Curie, não apresentando o comportamento previsto na teoria de Stoner-Wohlfarth.

Este problema foi revisitado por Moriya e Takahashi em 1978 [71], usando a teoria da renormalização para as flutuações de spin. Com esta técnica, eles puderam obter a lei de Curie para os ferromagnetos itinerantes fracos. Na referência [65] esta técnica é aplicada para obter as propriedades de transporte destes sistemas. As flutuações de spin são tratadas pelo método RPA (*Random Phase Aproximation*) e descritas por uma susceptibilidade dinâmica $\chi(\vec{q}, \omega)$. Sugerimos o leitor a consultar a referencia [65] para maiores detalhes sobre a teoria. Em 1973 Moriya e Kawabata [72, 73] introduziram modificações na teoria RPA. Eles fizeram um tratamento das excitações de spin com a renormalização da susceptibilidade dinâmica, utilizando uma teoria de renormalização auto-consistente (SCR). Desta melhoria da teoria RPA obtida por Moriya e Kawabata (SCR), a resistividade em baixas temperaturas ($T \ll T_C$) para ferromagnetos fracos é dada pela equação:

$$\rho(T) = \rho_0 + \mathcal{A}T^2 \quad (2.56)$$

O coeficiente \mathcal{A} proposto por Schindler e Rice [74], para paramagnetos fortes pode ser escrito como:

$$\mathcal{A} \propto (1 - \alpha)^{-1/2}, \quad (2.57)$$

onde $\alpha = UN(E_F)$ é o fator de Stoner. Em temperatura próximas a T_C , $\rho(T)$ terá o comportamento da equação 2.58

$$\rho(T) \propto T^{5/3} \quad (2.58)$$

Para o caso de um antiferromagneto fraco, os seguintes resultados são obtidos:

$$\begin{aligned} \rho(T) &= \rho_0 + \mathcal{A}'T^2, \quad T \ll T_N \\ \mathcal{A}' &\propto |\alpha - 1|^{-1/2} \\ \rho(T) &\propto T^{3/2}, \quad T \sim T_N \end{aligned}$$

2.7 Lei de scaling e expoentes críticos

Um sistema termodinâmico pode apresentar diferentes estados, por exemplo a água tem três possíveis estados (sólido, líquido e gás), os quais são chamados de fases. Para cada fase, as variáveis termodinâmicas podem ter diferentes valores. Uma transição de fase é a mudança de um estado a outro (de sólido a líquido, no caso da água) a uma temperatura crítica. Assim, podemos considerar dois tipos de transições de fase:

- Descontínua: Possuem uma mudança descontínua na entropia, que corresponde ao calor latente $L = T\Delta$; e a qual aumenta se a transição de fase for para uma energia interna maior, a uma temperatura fixa.
- Contínua: Possuem uma mudança contínua na entropia, portanto não há calor latente; a qual diminui se a transição de fase for para uma energia interna menor.

Como a transição de fase quântica ocorre a zero absoluto ($T=0$ K), consideramos apenas as flutuações quânticas, já que as flutuações térmicas deixam de existir a 0 K. Nessa temperatura, vemos que a transição ocorre em um ponto denominado *ponto crítico quântico* (QCP). Três grandezas podem induzir uma transição quântica: Dopagem, Campo magnético e aplicação de pressão.

Esta seção apresenta os expoentes críticos, dos quais dois são independentes entre si e quatro são dependentes, os quais podem ser obtidos pelas relações de escala. Além disso, também mostra a lei de *Scaling* para diferentes grandezas que são fundamentais no capítulo dos resultados para encontrar tais expoentes críticos por meio dos dados experimentais.

A lei de Curie-Weiss (2.5) descreve a variação da susceptibilidade com a temperatura. Então, é possível considerar que as outras grandezas devam mostrar dependência

de variação com a temperatura. Essas dependências têm a forma de lei de potência, descrevendo um comportamento de escala.

A teoria de Landau para transições de fase baseia-se no modelo de campo médio, onde as estimativas dos expoentes críticos não são considerados confiáveis porque não considera as flutuações. Isso é devido ao fato das flutuações serem importantes perto da temperatura crítica. Por isso a teoria de campo médio é considerada a mais simples. A partir da energia livre de um ferromagneto é possível encontrar as relações de escala, sendo uma delas a equação dada por [75]:

$$M = C(T_C - T)^{1/2}, \quad (2.59)$$

onde M é a magnetização, C é uma constante, T_C é a temperatura de Curie e o valor de $\beta = 1/2$, sendo o β um expoente crítico. Então, em um sistema real o comportamento da magnetização está dado por uma relação geral:

$$M = C(T_C - T)^\beta \quad \text{para } H=0, \quad (2.60)$$

onde o valor de β não é precisamente $1/2$. Esses expoentes são importantes, pois oferecem-nos informação sobre que classe de transição de fase ocorre no material. Assim, de uma forma geral, temos as seguintes relações, conhecidas como a *lei de Scaling*:

$$C_H = C(T_C - T)^{-\alpha} \quad \text{para } H=0 \text{ e } t < 0 \quad (2.61)$$

$$\chi = C(T_C - T)^{-\gamma} \quad \text{para } H=0 \text{ e } t > 0 \quad (2.62)$$

$$M = C(H)^{1/\delta} \quad (2.63)$$

onde $t = (T/T_C)$ e β , α , γ , e δ são os expoentes críticos e satisfazem a seguinte relação:

$$\delta - 1 = \frac{\gamma}{\beta} \quad (2.64)$$

A teoria de campo médio não é a única teoria com valores de expoentes críticos já estabelecidos. A Tabela 1 mostra os valores de três expoentes críticos para os modelos de Ising e de Heisenberg [76]:

Tabela 1 – Expoentes críticos para diferentes modelos de ordenamento ferromagnético [5].

Modelo	Campo médio	Ising (2D)	Ising (3D)	Heisenberg
D	qualquer	1	1	3
β	1/2	1/8	0,33	0,37
γ	1	7/4	1,24	0,39
δ	3	15	4,78	4,78

Devemos lembrar a leitor que as relações aqui mencionadas (lei de Scaling) serão usadas nesta tese na seção dos resultados para a obtenção dos expoentes críticos experimentais da amostra de $Sc_{3,1}In$. Na Tabela 2, apresentamos os valores experimentais dos expoentes críticos para diferentes sistemas magnéticos, gás-líquido, ligas, etc.

Tabela 2 – Valores experimentais dos expoentes críticos [77].

Exp. críticos	Sistemas magnéticos	Sistemas gás-líquido	Ligas binárias	Sistemas ferroelétricos	Campo médio
α	0,0 - 0,2	0,1 - 0,2	-	-	0
β	0,30 - 0,36	0,32 - 0,35	0,305 + 0,005	0,33 - 0,34	1/2
γ	1,2 - 1,4	1,2 - 1,3	1,240 + 0,015	1,0 + 0,2	1
δ	4,2 - 4,8	4,6 - 5,0	1,230 + 0,025	-	3
ν	0,62 - 0,68	-	0,65 + 0,02	0,5 - 0,8	1/2
η	0,03 - 0,15	-	0,03 + 0,06	-	0

3 Propriedades físicas do composto $Sc_{3,1}In$

Depois da descoberta da supercondutividade no composto de La_3In na temperatura crítica $T_C = 10,4K$, elementos da mesma família como Escândio(Sc) e Ítrio(Y) tornaram-se de interesse. Entretanto, foi comprovado que o In é solúvel somente em Sc por meio da fusão dos materiais por forno a arco. Sendo assim, o sistema Scandio-Índio foi estudado por Matthias, Williams e Clogston em 1961 [78], onde foi observado o comportamento de um ferromagneto itinerante. O interesse neste material surge do fato de que a ocorrência de ferromagnetismo em uma liga cujos componentes são não magnéticos não é comum. O composto $ZrZn_2$ é outro exemplo interessante em que ocorre magnetismo itinerante na junção de dois elementos não magnéticos. Estes dois casos são semelhantes, no entanto diferenças foram encontradas no comportamento sob pressão hidrostática [78, 79].

O estudo do $Sc_{3,1}In$ apresentado neste capítulo partirá primeiro sobre informações básicas do composto como estrutura cristalina, parâmetros de rede, e estudos já realizados anteriormente que fornecem uma visão geral para esta tese.

3.1 Estrutura cristalina

$Sc_{3,1}In$ possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta do tipo Ni_3Sn com grupo espacial $P6_3/mmc$, #194, Figura 25. Os parâmetros de rede são:

$$a = b = 6,42 \text{ \AA} \text{ e } c = 5,18 \text{ \AA},$$

com as seguintes posições atômicas:

$$6Sc : (h); (x, 2x, \frac{1}{4}); (2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}); (x, \bar{x}, \frac{1}{4}); (\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4}); (2x, x, \frac{3}{4}); (\bar{x}, x, \frac{3}{4}); x = \frac{5}{6}$$

$$2In : (c); (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}); (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$$

A estrutura apresenta um tipo de célula unitária $4A3$, na qual $1/4$ dos átomos de Sc são substituídos por In . Os vizinhos mais próximos ao In são 12 Sc a $3,20\text{\AA}$, enquanto os átomos de Sc estão cercados por 4 átomos de In e 8 átomos de Sc na mesma distância [81].

3.2 Propriedades do Sc_3In e $Sc_{3,1}In$

Nesta seção serão apresentadas, de acordo com a literatura, os resultados das medidas para a amostra de Sc_3In realizadas por Gardner 1968 [82], Grewe 1989 [4] e

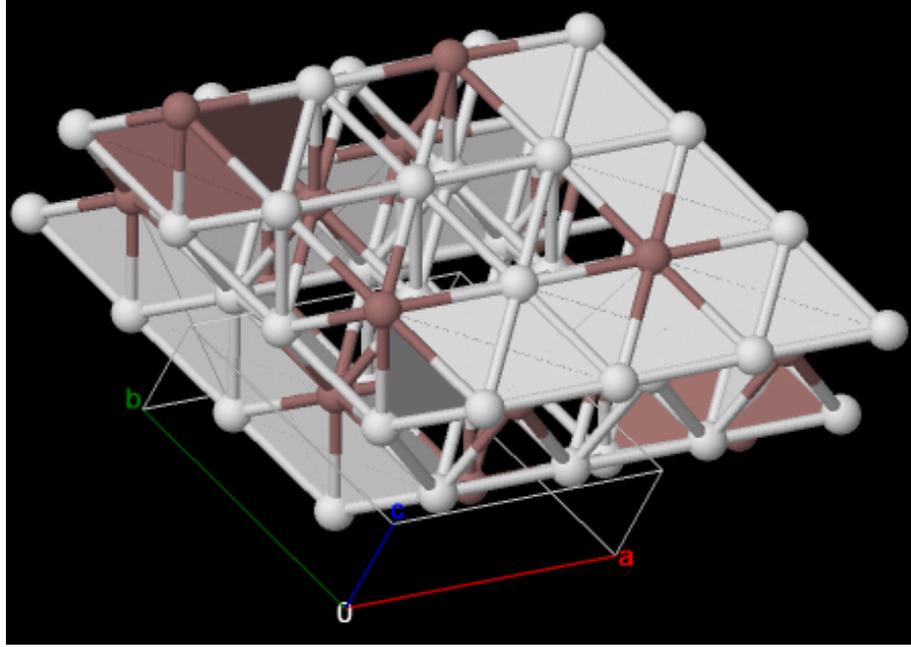


Figura 25 – Estrutura cristalina hexagonal tipo Ni_3Sn [80].

Testardi 1972 [83], e das medidas realizadas para a amostra de $Sc_{3,1}In$ realizadas por Svanidze 2015 [75].

Calor específico - Sc_3In e $Sc_{3,1}In$

Medidas de calor específico em função da temperatura ($C_P/T \times T^2$) para dois valores de campo (0 kOe e 1,3 kOe) foram realizadas por Testardi [83] em uma amostra de Sc_3In , onde é observado um pequeno declive a 5,6 K, valor que é considerado como a temperatura de Curie $T_C = 5,6$ K, e que pode ser visto na Figura 26. Na Figura mencionada, a linha tracejada mostra a inclinação da contribuição de Debye elástica para baixas temperaturas ($\Theta_e = 343$ K) [83]. O resultado para um campo magnético zero foi obtido do ajuste da equação 3.1 acima de 13 K,:

$$C = \gamma T + \beta T^3, \quad (3.1)$$

onde, $\gamma = 33 \text{ mJ/molK}^2$ é a contribuição devido aos elétrons de condução. O segundo termo é a contribuição da rede devido aos fônons, onde o coeficiente de T^3 e β dá uma temperatura de Debye $\Theta_D = 270$ K que pode ser vista na Figura 26 [79,83]. Para Gardner [82], o valor da temperatura de Curie para campo zero não pode ser maior que $T_C = 7,5$ K (valor de T_C obtido por Gardner).

No caso de altas temperaturas (acima de 13 K) vemos que as curvas adotam um comportamento linear para ambos campos. Para temperaturas acima de 6 K até aproximadamente 13 K vemos na Figura 26 que a curva do calor específico aumenta aproximadamente 5% ao aplicar um campo de 1,3 kOe. Abaixo de 6 K, o calor específico é reduzido em 1 ou 2% [83].

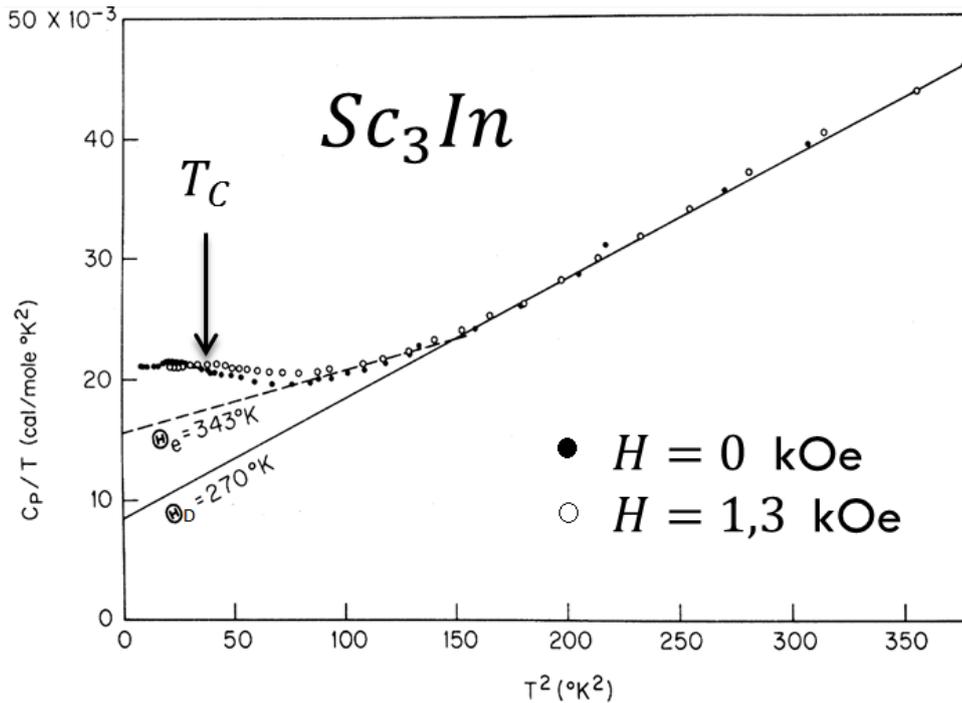


Figura 26 – Gráfico do calor específico para o Sc_3In com campo $H = 0$ e $H = 1,3$ kOe [83].

Da família de $(Sc_{1-x}Lu_x)_{3,1}In$, para o caso de $x = 0$, a medida de calor específico em função da temperatura (C_P/T vs T), veja Figura 27 [5], mostra que o calor específico para campo zero oferece um mínimo que corresponde à temperatura crítica $T_C \approx 5K$, semelhante à inclinação vista no calor específico realizado por Testardi. Devemos mencionar que as diferentes escalas que apresentam os gráficos do calor específico (vs T) 26 e (vs T^2) 27 devem-se à melhor visualização que tem os autores para encontrar o valor de T_C .

Magnetização - Sc_3In e $Sc_{3,1}In$

Além disso, Grewe estudou três amostras do mesmo composto Sc_3In com diferentes concentrações de In (24,1; 24,3 e 24,4%). Medidas de magnetização feitas na amostra de 24,1% com um campo de 25 kOe a temperaturas entre 3 e 9 K são mostradas na Figura 28, o campo a 3 K não chega a saturar M . Com as mesmas condições de temperatura, foram realizadas medições na amostra de 24,3%, no entanto o campo aplicado foi de 57 kOe, obtendo-se que o momento magnético por átomo de escândio é $0,068\mu_B$, estando em bom acordo com $0,072\mu_B$, que é o valor obtido por Gardner [82]. Grewe ao realizar medidas em estas três amostras com diferentes concentrações de In , demonstrou assim que estas exibem propriedades de um ferromagneto itinerante fraco com valores baixos de T_C , p_{ef} (momento efetivo) e M_0 (magnetização espontânea), além de não conseguir obter um valor de magnetização de saturação, mesmo em temperaturas muito abaixo de T_C [4].

De acordo com Stoner-Wohlfarth, um ferromagneto itinerante fraco pode ser des-

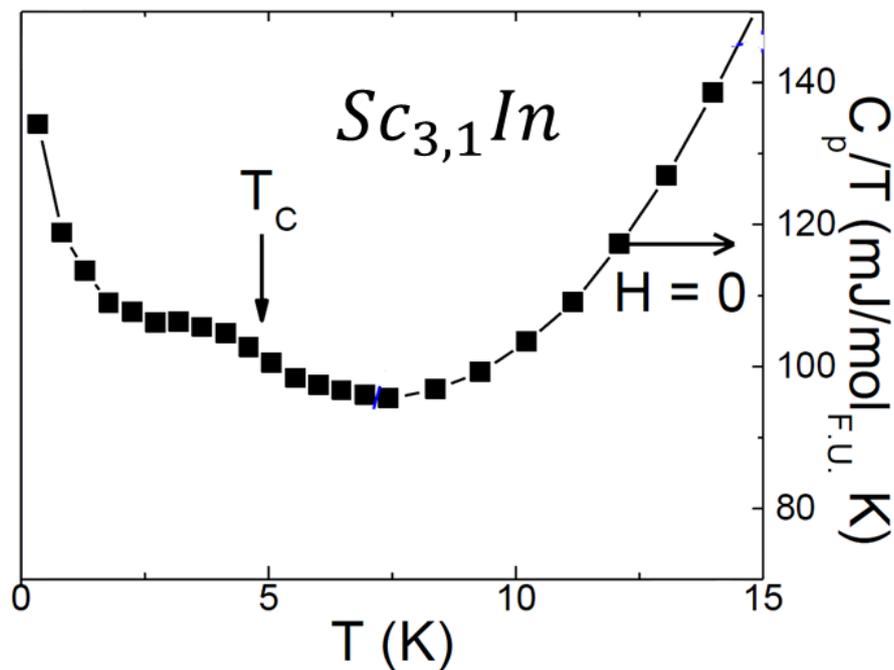


Figura 27 – Calor específico (Direita) e a derivada da Magnetização em função da temperatura de $Sc_{3,1}In$ [75]

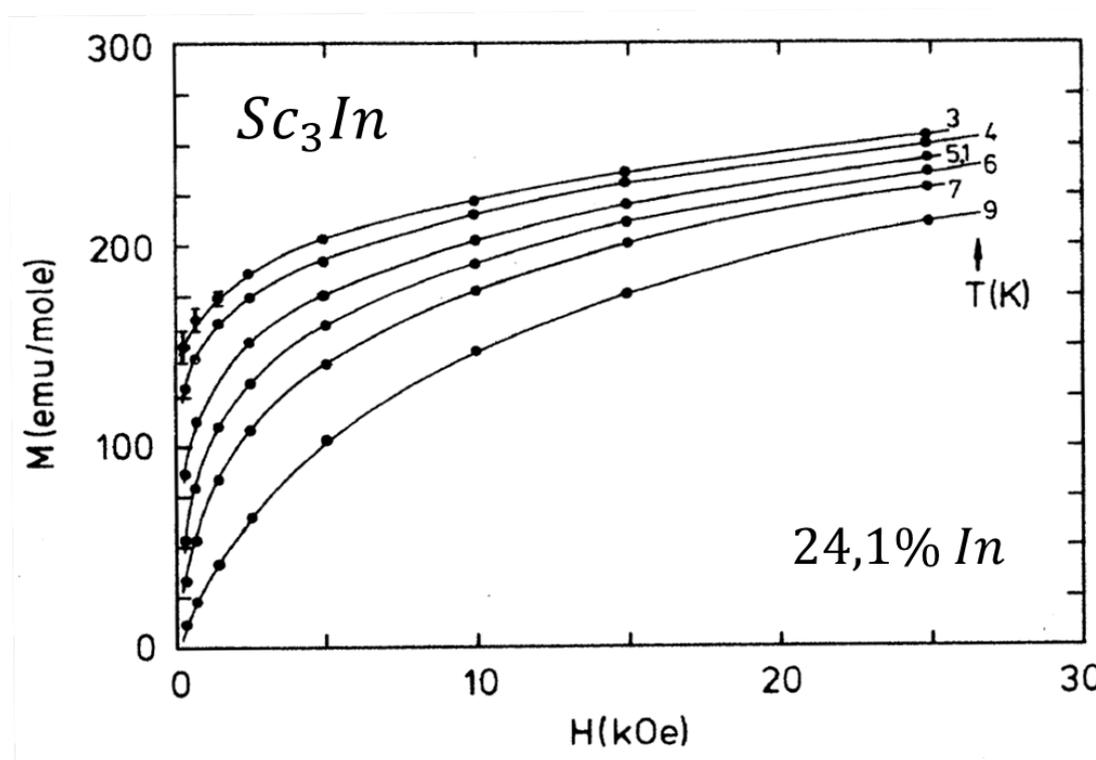


Figura 28 – Magnetização em função do campo a diferentes temperaturas para uma amostra com 24,1% de In de $Sc_{3,1}In$ [4].

critério pelo método de Arrott, onde a magnetização ao quadrado $M^2(T, H)$ (com $\beta = 0,5$) deve ter uma dependência linear sobre $H/M(T, H)$ (com $\gamma = 1$), e a isoterma que passe pela origem é considerada como o T_C [84]. Nas medidas realizadas por Gardner [82] para

uma amostra de Sc_3In , veja a Figura 29, ficou evidente que para valores baixos de T , as isotermas (M^2) não apresentam um comportamento linear, além disso, vemos que nenhuma das isotermas passam pela origem, sendo assim difícil de identificar a isoterma que pertence à temperatura de Curie T_C .

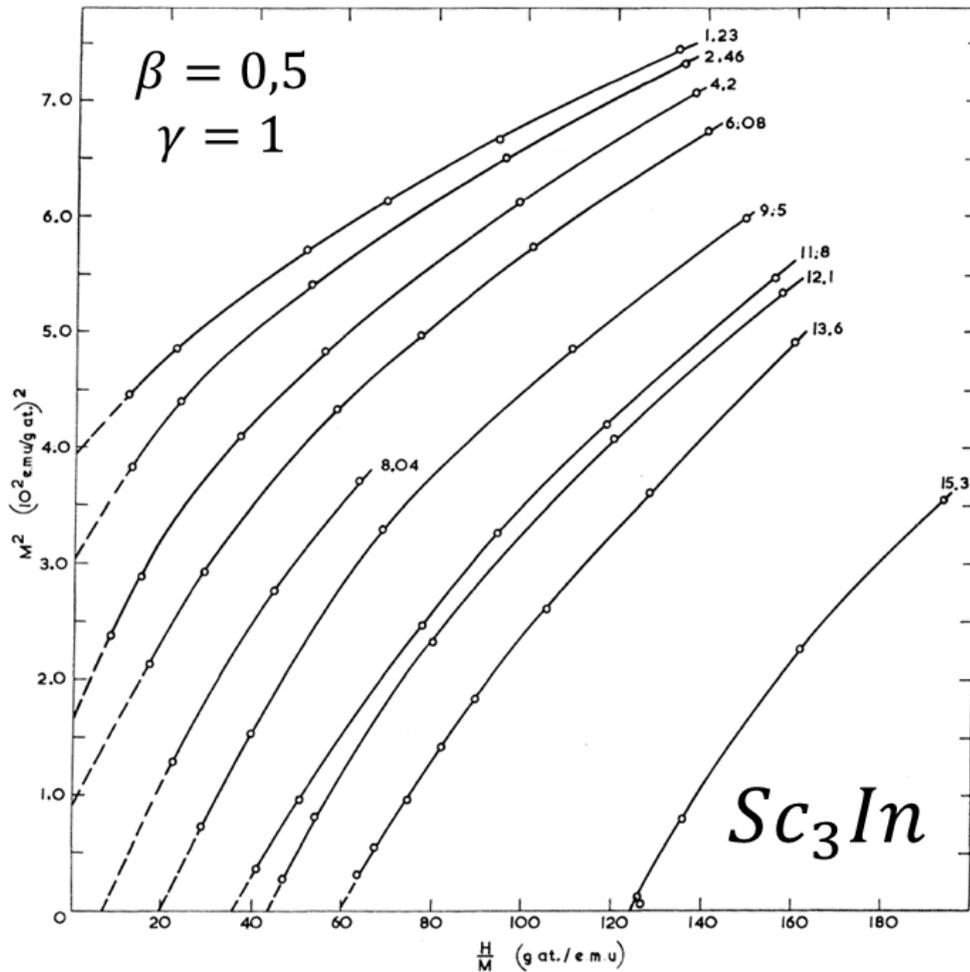


Figura 29 – M^2 vs H/M para uma amostra de Sc_3In com 24,2% de In [82].

Como visto na Figura 29, com o método de Arrott não foi possível encontrar o valor de T_C , sendo assim, devemos usar um método geral ou método de Arrott-Noakes, o qual está dado por $M^{1/\beta}(T, H)$ vs $(H/M)^\gamma$, onde β e γ são os expoentes críticos. Este método foi usado por Svanidze [5] para uma amostra de $Sc_{3,1}In$, cujo resultado pode ser visto na Figura 30, onde vemos que as isotermas adotam um comportamento quase linear (diferente do gráfico 29). A isoterma de 4,4 K é aquela que passa pela origem, desta forma podemos dizer que este é o valor do T_C .

Susceptibilidade - Sc_3In e $Sc_{3,1}In$

Grewe [4] realizou medidas de susceptibilidade para uma amostra de Sc_3In com 24,1% de In . Os resultados são apresentados na Figura 31, onde podemos observar o comportamento da susceptibilidade χ para campo zero, os dados pertencentes a este gráfico

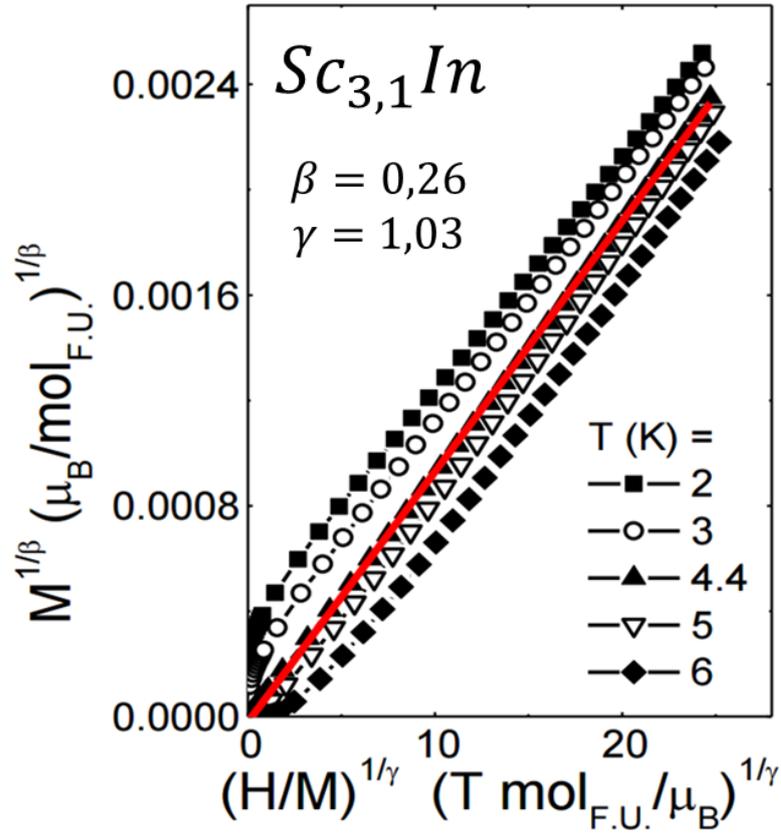


Figura 30 – $M^{\frac{1}{\beta}}$ vs (H/M) para uma amostra de $Sc_{3,1}In$ com expoentes críticos ($\beta = 0,26$ e $\gamma = 1,03$) [5].

são usados para encontrar o valor de χ_0 (extrapolação da curva) e assim realizar um ajuste em base a lei de Curie-Weiss para ver o comportamento da inversa da susceptibilidade que nos permita encontrar o T_C .

As medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura mostradas na Figura 32, para uma amostra de $Sc_{3,1}In$ e campo $H = 0,1$ T, foram analisadas utilizando a lei de Curie-Weiss adicionando um termo constante χ_0 (obtido do ajuste de χ), equação 3.2. Como resultado, a inversa de χ tem um comportamento linear em função da temperatura T. Essa dependência foi explicada considerando as flutuações de spin associadas a baixa dimensionalidade da superfície de Fermi do $Sc_{3,1}In$ [85].

$$\chi(T) = \frac{C}{(T - T_C)} + \chi_0 \quad (3.2)$$

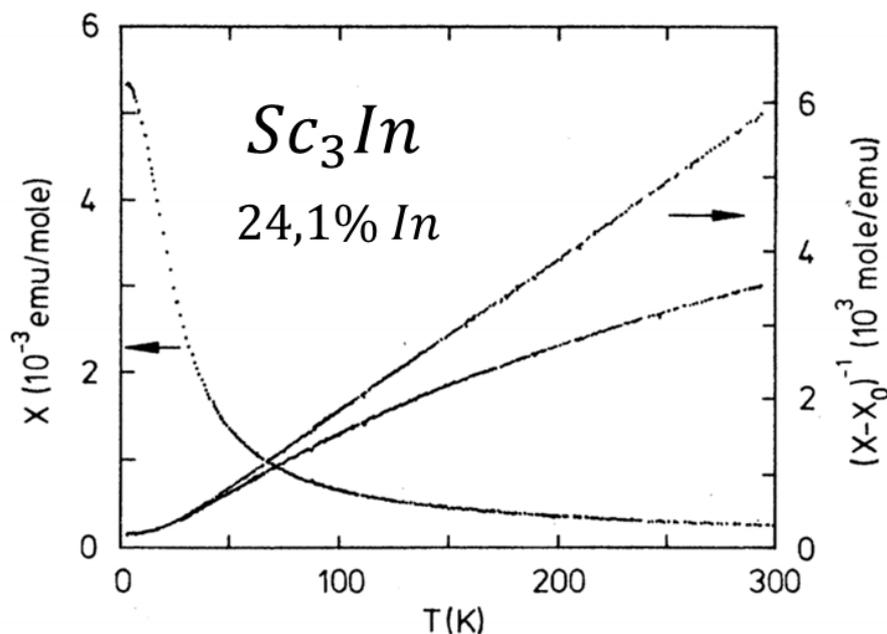


Figura 31 – Susceptibilidade χ (esquerda) e susceptibilidade inversa $1/(\chi - \chi_0)$ (direita) em função da temperatura para um campo $H = 0.1$ T da amostra de $Sc_{3,1}In$ [75].

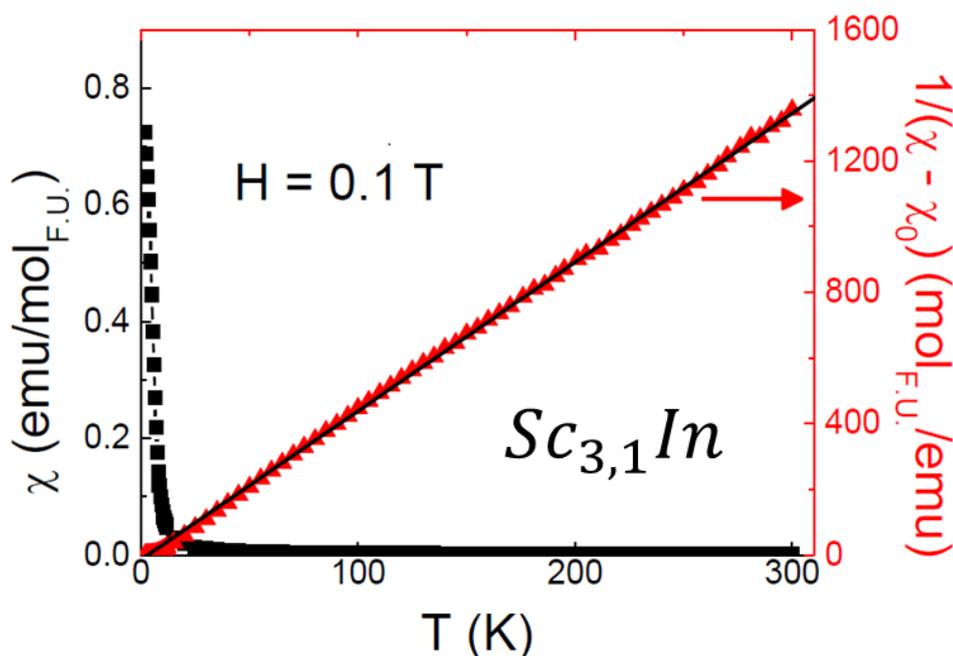


Figura 32 – Susceptibilidade χ (esquerda) e susceptibilidade inversa $1/(\chi - \chi_0)$ (direita) em função da temperatura para um campo $H = 0.1$ T da amostra de $Sc_{3,1}In$ [75].

Resistividade elétrica sob pressão - Sc_3In

Materiais com magnetismo itinerante sob pressão hidrostática, em geral, tem uma redução de T_C com o aumento da pressão. Entretanto, no Sc_3In , os valores de T_C obtidos de medidas de resistividade elétrica sob pressão hidrostática, aumenta linearmente seguindo uma taxa dada pela equação 3.4 para a concentração do In de 24,1% e a equação

3.5 para a concentração de In de 24,3%, Figura 33 [4].

$$\frac{dT_C}{dp} \simeq (+0,15 \pm 0,01)K/kbar \text{ para } 24,1\% \text{ de } In \quad (3.3)$$

$$\frac{dT_C}{dp} \simeq (+0,195 \pm 0,01)K/kbar \text{ para } 24,3\% \text{ de } In \quad (3.4)$$

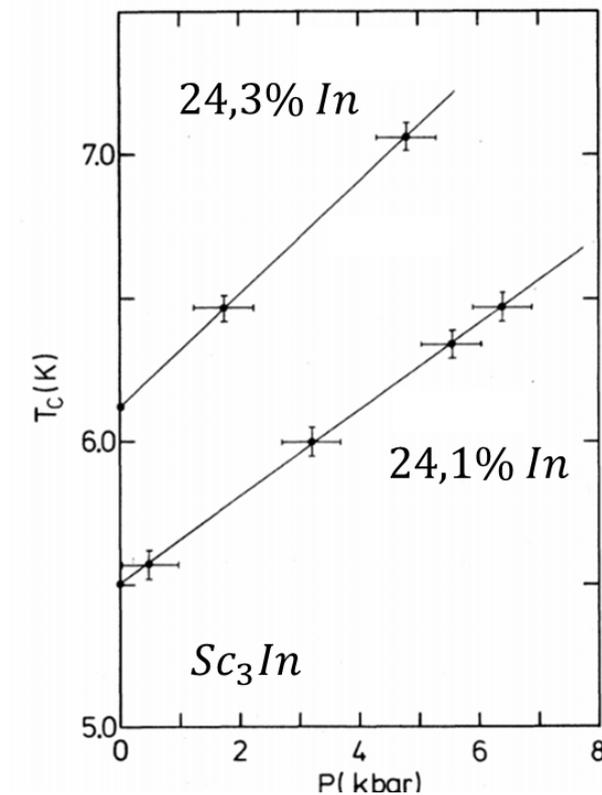


Figura 33 – Valor de T_C , obtidas de medida de resistividade elétrica, em função da pressão para amostras de Sc_3In com concentração de In 24,1% e 24,3% [4].

Entretanto, os resultados obtidos por Gardner, apresentam uma taxa de variação de T_C em função da pressão de $(+0,20 \pm 0,01) K/kbar$. Gardner realizou medidas de susceptibilidade ac em função da pressão, cujas curvas estão mostradas na Figura 34, onde se observa o aparecimento do ferromagnetismo abaixo de 20 K (valor razoável pois o valor do T_C não deve ser maior que 7,5 K) e com uma taxa de variação de;

$$\frac{dT_C}{dp} \simeq (+0,16 \pm 0,01)K/kbar \quad (3.5)$$

Assim sendo, o aumento da T_C medida por Gardner foi considerado uma propriedade intrínseca de Sc_3In .

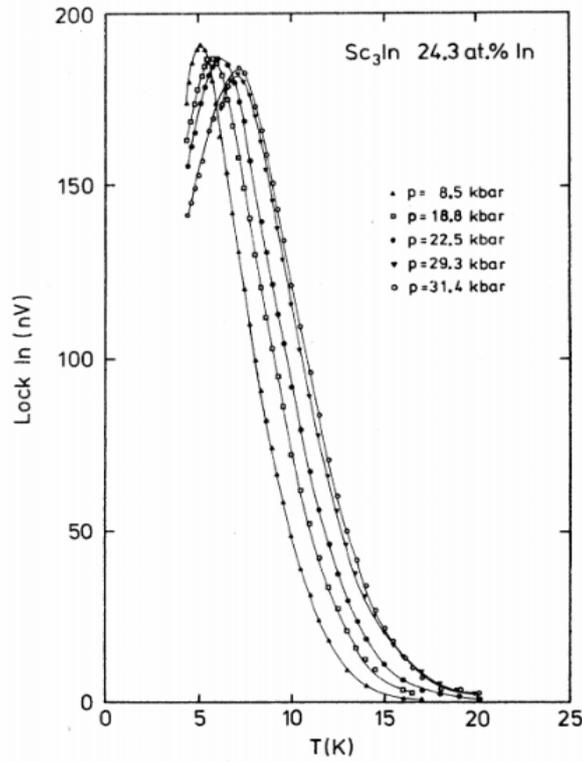


Figura 34 – Susceptibilidade AC em função de T, com pressões hidrostáticas entre 8,5 e 31,4 para amostra de Sc_3In com concentração de 24,3% [4]

Finalmente apresentamos a tabela 3 com diferentes valores experimentais de T_C de acordo à técnica usada.

Tabela 3 – Valores de T_C para diferentes técnicas [5].

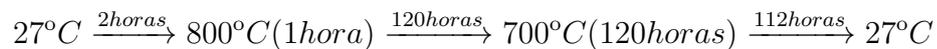
Autor [Ref.]	Técnica	Composto	T_C (K)	Campo (T)
Testardi [83]	C_P	Sc_3In	5,6	0
Svanidze [5]	C_P	$Sc_{3,1}In$	≈ 5	0
Gardner [82]	C_P	Sc_3In	7,5	0
Svanidze [5]	M	$Sc_{3,1}In$	4,4	-

4 Técnicas experimentais

A amostra policristalina de $Sc_{3,1}In$ foi fornecida pela pesquisadora Eteri Svanidze da Universidade Rice de Texas, que estudou este composto na sua tese de mestrado [76] e doutorado [5]. A preparação e caracterização estrutural foram realizadas nestes trabalhos de tese. O presente trabalho tem como principal objetivo realizar medidas de resistividade elétrica sob altas pressões neste material e é o início de um projeto de colaboração com a Dra. Svanidze.

4.1 Preparação da amostra de $Sc_{3,1}In$

A amostra policristalina de $Sc_{3,1}In$ foi preparada em forno de arco voltaico, utilizando as quantidades estequiométricas de elementos de alta pureza, quais sejam, Sc (Cerac 99,99%) e In (Alfa Aesar 99,9995%). Após a fusão, foi realizado o tratamento térmico [5].



Devemos mencionar que a intenção inicial de Svanidze foi preparar amostras monocristalinas, mas ela não obteve sucesso. Ela não revela o método que utilizou nesta tentativa.

Por uma questão de completeza, faremos uma breve descrição do funcionamento do forno a arco.

A Figura 35 mostra o forno a arco onde a amostra foi produzida. Este é constituído de uma base de cobre (Cu) e uma ponta de tungstênio (W), ambos refrigerados a água. Eles ficam dentro de uma câmara de vácuo, onde gás argônio pode ser inserido com pressão controlada. A base de cobre e a ponta são conectados a uma fonte de alta corrente, fornecendo uma diferença de potencial entre eles. Para realizar a fusão dos elementos utilizamos gás argônio para a formação de um plasma de alta temperatura. Este plasma se forma quando a ponta de W toca a base de Cu gerando uma centelha que ioniza o gás argônio ao redor, gerando o plasma, que pode atingir até 2000 °C.



Figura 35 – Vista do forno a arco utilizado para preparar amostra de $Sc_{3,1}In$ [5].

4.2 Caracterização estrutural e composicional

4.2.1 Difração de raios x da amostra $Sc_{3,1}In$

A caracterização estrutural da amostra $Sc_{3,1}In$, conforme explicado na tese da pesquisadora Eteri [76], é bastante problemática. É difícil moer a amostra para a difratometria de pó. Fizemos uma tentativa na Universidade Federal Fluminense, com o Prof. Renato Guimarães, que descreveu a mesma dificuldade. Deste modo, fizemos o estudo atual, baseados na mesma premissa exposta por Svanidze na tese dela [76]. Transcrevemos abaixo o texto da tese de Svanidze, para facilitar o entendimento para o leitor.

"The first step in sample characterization is confirmation of the crystal structure using powder X-ray diffraction. The $Sc_{3,1}In$ samples are very hard and thus impossible to grind for the powder X-ray diffraction experiments. However, it is reasonable to assume that the initial composition should be relatively close to the nominal one given the very small mass loss. An additional indication that the samples are indeed Sc_3In type comes from the fact that, as previously reported [17], the samples exhibited no magnetism before annealing, but ferromagnetism or paramagnetism was observed after the annealing process. The samples did not exhibit any sensitivity to air or moisture." [78]

Deste modo, concluímos que a descrição da técnica de raios x não é pertinente. Apenas para guiar o leitor, sugerimos a seguinte referencia [28] para o entendimento da técnica.

4.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva EDS, foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JSM-7100V, operado a 30 kV, do Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanoestruturas – LabNano, CBPF-RJ, Figura 36. A medida de EDS é realizada usando um material semiconductor para detectar os raios x e um analisador que converte a energia destes raios x em uma contagem eletrônica. Com estas contagens são criados os espectros que representam a análise química da amostra. O limite da detecção é 1% do sinal obtido e pode variar de acordo com as especificações da medida, como a contagem.



Figura 36 – MEV modelo JSM-7100V, LabNano - CBPF

A medida é obtida quando um feixe de elétrons interage com a amostra extraindo um elétron das camadas internas (K, L, M, N), deixando o átomo ionizado. Consequentemente elétrons das camadas mais externas decaem para preencher as camadas vazias, emitindo energia em forma de fóton. Considerando a diferença de energia entre as camadas que deram origem ao fóton emitido, esta poderá estar na região característica de

energia de raios x que permite identificar os elementos químicos que estão presentes e qual elemento está emitindo radiação e em que proporção.

4.3 Caracterização das propriedades de transporte elétrico

Realizamos medidas de resistividade elétrica sob pressão hidrostática, medidas de magnetização e calor específico no composto de interesse. Toda parte experimental foi realizada no CBPF, com os seguintes equipamentos: (1) PPMS Dynacool, Quantum Design, para medidas de magnetização em função do campo na faixa de 2 - 280 K, assim como medidas de calor específico sem campo na faixa de 1,8 - 50 K. (2) Criostato Janis "cryofree" (livre líquidos criogênicos) para medidas de resistividade elétrica sob pressão hidrostática. No texto a seguir, descreveremos os sistemas de medida e a célula de pressão.

4.3.1 Instalação para medidas de resistividade elétrica com e sem pressão

A amostra de $Sc_{3,1}In$ usada para medidas de resistividade tem o formato de um paralelepípedo com as seguintes dimensões $a = 0,424$ mm, $b = 1,914$ mm e $c = 0,124$ mm indicadas na Figura 37. Para facilitar a realização dos contatos, a amostra foi colada em uma placa de vidro após ser lixada e limpa para retirar as irregularidades e as impurezas. Utilizamos fios de platina de $25 \mu\text{m}$ de diâmetro para os contatos elétricos. Passamos os fios por cima da amostra e prendemos de modo a que fiquem tensionados e em contato com a superfície da amostra. Utilizamos cola epóxi de prata (EPO-TEK H20S dois componentes) para fazer os contatos como mostra a Figura 37. Para endurecer a cola epóxi de prata, levamos à estufa a 80°C por 1 hora.

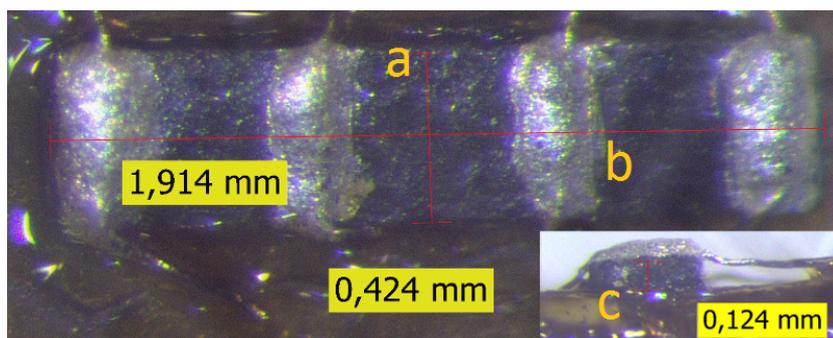


Figura 37 – Amostra de $Sc_{3,1}In$ usada para medidas de resistividade elétrica com as dimensões especificadas.

O arranjo escolhido dos contatos elétricos, para medidas de resistividade elétrica, foi o método convencional de quatro pontas, tendo em vista ser nossa amostra metálica [86]. Dois contatos exteriores para a corrente elétrica (I) e dois contatos interiores para a medida da diferença de potencial elétrico (V ou voltagem), Figura 38. Os contatos de voltagem são posicionados de forma a estarem em uma região de corrente homogênea, ou

seja, localizado na parte mais central do paralelepípedo. A vantagem principal é eliminar as contribuições dos contatos e dos cabos sobre amostras com baixa resistência elétrica. [86]

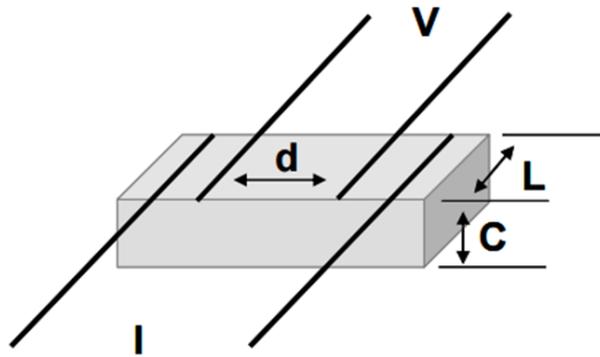


Figura 38 – Desenho do método de 4 pontas de uma amostra com forma de paralelepípedo.

Representamos na Figura 38 o método de 4 pontos, identificando os pontos de medida de tensão V , corrente I , e as dimensões da amostra utilizadas para o cálculo da resistividade elétrica. L é a largura, C a espessura e d a distância entre os contatos de tensão. Então o cálculo da resistividade é dado pela equação 4.1,

$$\rho = R \frac{L.C}{d}, \quad (4.1)$$

onde ρ é a resistividade elétrica do material, e R é o valor da resistência elétrica obtida pela lei de Ohm, $R = V/I$ [86].

A seguir faremos uma breve explicação de como é feita as medidas em pressão ambiente e em altas pressões.

Pressão Ambiente

Por uma questão de clareza, devemos alertar ao leitor que nos gráficos que serão apresentados na seção de resultados nos referimos à medida em pressão ambiente como $P=0$ kbar.

No processo da instalação realizado para medidas a pressão ambiente foi usada um porta-amostra de cobre que consiste em uma peça retangular provida de espaço para até quatro amostras em simultâneo. O isolamento elétrico entre a superfície do porta-amostra e a amostra foi realizado com uma folha fina de papel cigarro colada com verniz GE (*General Electric*) que possui uma boa condutividade térmica e é um bom isolante elétrico. A amostra de $Sc_{3,1}In$ foi colada com o verniz no porta amostra, veja Figura 39. No mesmo porta-amostras é instalado um sensor de temperatura CERNOX calibrado de fábrica (Lake Shore) e um aquecedor, para medida e controle de temperatura.

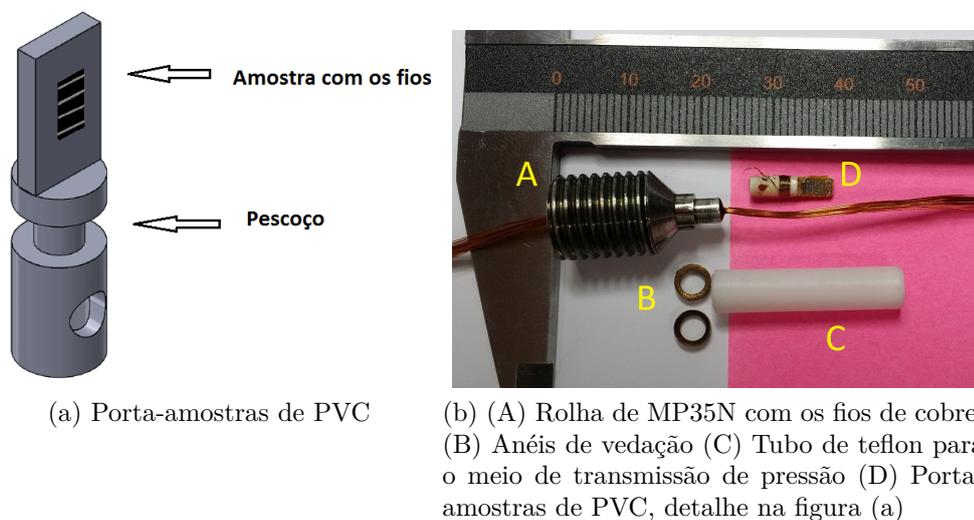


Figura 39 – Amostra de $Sc_{3,1}In$ colada no porta-amstras rectangular para medidas a pressão ambiente.

Altas Pressões

Para realizar medidas de resistividade elétrica sob pressão foi utilizado uma célula de pressão hidrostática tipo "CLAMP CELL" que pode chegar até 25 kbar. Como meio de transmissão de pressão utilizamos um fluido inerte (fluorinert), que não reage com nenhum componente dentro da célula, principalmente com os contatos elétricos. Usamos uma mistura de 1:1 de Fluorinert FC-70 e do Fluorinert FC-77, para obter boas propriedades hidrostáticas na faixa de pressões requeridas e a baixas temperaturas [87].

A amostra é instalada em um pequeno porta-amstras de PVC, mostrado na Figura 40, em uma das faces planas (veja figura). Na outra face instalamos uma amostra de chumbo que servirá de manômetro em baixas temperaturas. Ainda, no pescoço desta peça de PVC enrolamos um fio de manganina com resistência de cerca de 25 Ohms, que é usado como manômetro em temperatura ambiente, para efetuarmos a mudança de pressão.



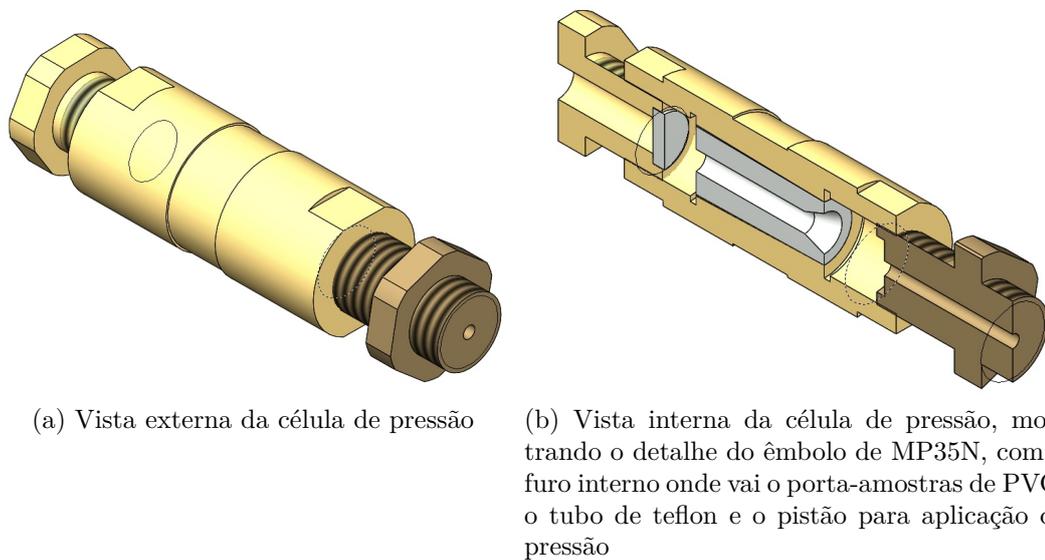
(a) Porta-amstras de PVC

(b) (A) Rolha de MP35N com os fios de cobre. (B) Anéis de vedação (C) Tubo de teflon para o meio de transmissão de pressão (D) Porta-amstras de PVC, detalhe na figura (a)

Figura 40 – Detalhe da montagem do porta-amstras da célula de pressão utilizada neste trabalho.

Esta peça de PVC é presa a uma "rolha" feita de MP35N, como mostrado na Figura 40, com verniz GE. Por dentro desta "rolha" passam os condutores elétricos (fios de cobre) por um furo central de 0,9 mm, que são colados com cola epóxi bi-componente StyCast 2850FT (preto) da Emerson & Cuming. Os fios passam pelo furo mostrado na peça de PVC e vão até próximo das amostras, e neles são soldados os fios de platina.

O corpo da célula de pressão é feito de cobre-berílio (Cu-Be) com um êmbolo interno feito de uma liga utilizada na indústria aeronáutica americana denominada MP35N (liga à base de níquel-cobalto-cromo-molibdênio que é não magnético e de alta dureza). Detalhes da montagem da célula é mostrado na Figura 41 .



(a) Vista externa da célula de pressão

(b) Vista interna da célula de pressão, mostrando o detalhe do êmbolo de MP35N, com o furo interno onde vai o porta-amostras de PVC, o tubo de teflon e o pistão para aplicação de pressão

Figura 41 – Detalhe da montagem da célula de pressão utilizada neste trabalho.

Um sensor de temperatura Cernox (Lake Shore) é colocado na parte externa da célula. Depois a célula é montada na haste do criostato, soldando os respectivos fios nos canais de amostra e de sensor de temperatura. Mostramos na Figura 42 a foto da célula já fechada e com o aquecedor e sensor de temperatura instalados.

Para a medida da pressão em temperatura ambiente, como já mostrado acima, utilizamos o fio de manganina, que possui uma variação de resistência elétrica com a pressão, dada pela seguinte equação [88]

$$R(P) = (2,7Px10^{-3} + 1)R_0 \quad (4.2)$$

Com R_0 a resistência à pressão ambiente, P é a pressão e $R(P)$ é a resistência da pressão resultante.

Para a determinação da pressão em baixas temperaturas utilizamos a variação da temperatura de transição supercondutora do chumbo (Pb) em função da pressão. O T_C do chumbo também é obtido através de medidas de resistência elétrica em função de temperatura [89, 90].



Figura 42 – Montagem completa da célula de pressão de 25 kbar.

4.3.2 Resistividade elétrica AC em função da pressão hidrostática

As medidas de resistividade a baixa temperatura sob pressão foram feitas em um equipamento do Janis Cryocooler, modelo SRDK-205, pertencente ao Laboratório de Resistividade do CBPF, Figura 43. Este criostato, utiliza hélio gás na região de amostras, que é refrigerado até 4K com a *cryocooler*. Este sistema de refrigeração é de circuito fechado de hélio (He^4) comercial, da empresa Sumitomo. Na Figura 64 apresenta-se a foto do criostato Janis, cujos detalhes técnicos estão mostrados no anexo A.



Figura 43 – Cryocooler Janis, Cold Head 4K RDK-250D.

O equipamento de aquisição de dados está composto por um controlador de temperatura Lakeshore 336, uma ponte de resistências Lakeshore 370 AC, Figura 44. Estes equipamentos estão ligados a um computador, através de interface GPIB-USB. O programa de controle de temperatura e aquisição das medidas de resistência elétrica possui uma interface gráfica amigável ao usuário. A aquisição de dados e armazenamento é feita em tempo real (ponto a ponto), e o programa permite escolher como parâmetros de entrada, os canais de medida de amostra, correntes de excitação e o intervalo de temperatura requerido. O Janis está conectado a outro controlador de temperatura Lakeshore 332, pois o criostato contém seu próprio sensor de temperatura e aquecedor da câmara de amostra. A Figura 44 mostra os equipamentos periféricos do criostato Janis e do sistema de aquisição de dados.

4.3.3 Magnetização e Calor Específico

As medidas de magnetização e calor específico foram feitas com o equipamento PPMS Dynacool, que é um PPMS "cryofree" da empresa Quantum Design, Figura 45. Uma das vantagens do PPMS é a plataforma amigável ao usuário, permitindo que diferentes caracterizações físicas possam ser realizadas em um mesmo equipamento, e com boa sensibilidade nas medidas. No Dynacool é possível realizar medidas de magnetização,



Figura 44 – (a) Compressor Sumitomo CKW-21 (acima), usado para reduzir a temperatura do sistema e o controlador 332 (abaixo). (b) Bomba de vácuo turbo-molecular HiCube (acima) para o vácuo de isolamento e Bomba de vácuo mecânica Edwards (abaixo) para a purga do hélio da câmara de amostras. (c) Lakeshore 370 AC (acima) para medida de resistência elétrica e Lakeshore 336 (abaixo) para o controle de temperatura.

calor específico, resistividade elétrica e transporte térmico, na faixa de temperatura de 1.8K a 400K e campos magnéticos de -9T a 9T.



Figura 45 – PPMS Dynacool, realiza medidas de magnetização e calor específico.

As medidas de magnetização em função da temperatura para resfriamento sem campo (ZFC- "*Zero Field Cooling*") e com campo (FC - "*Field Cooling*") foram feitas com dois valores de campo, 1000Oe e 5000Oe, na faixa de temperatura entre 2K e 250K.

As medidas de magnetização em função do campo aplicado MxH foram realizadas para campos entre 0 e 8T e para diferentes valores de temperatura.

5 Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das medidas realizadas na amostra policristalina de $Sc_{3,1}In$. Entretanto, devemos lembrar a tentativa da Dra. Eteri Svanidze em formar monocristais deste composto e a dificuldade que ela teve no processo (além da literatura marcar a formação de uma segunda fase Sc_2In [82]), decidindo assim trabalhar com amostras policristalinas [76]. Apesar de não ter conseguido realizar a difração de raios x, apresentaremos o resultado obtido por Svanidze da referência [5] e a microanálise de energia dispersiva (EDS) feita no CBPF.

Apresentaremos as medidas de resistividade AC a pressão ambiente denominada $P=0$ kbar nesta tese na faixa de temperatura de 3,3 - 280 K, medidas de magnetização em função do campo na faixa de temperatura de 2 - 250 K, medidas de magnetização em função da temperatura aplicando dois campos de 1 kOe e 5 kOe, e medidas de calor específico sem campo.

5.1 Análises estrutural

De acordo com a seção 4.2.1 desta tese, a primeira análise que deve ser feita depois da obtenção do composto desejado é o estudo por difração de raios x para confirmar as fases da amostra de $Sc_{3,1}In$, assim como suas proporções. Na Figura 46 apresentamos o difratograma de raios x medido (preto) e o refinamento feito através do uso das fichas cristalográficas (vermelho) por Svanidze na Faculdade de Rice, Texas [5].

Devemos lembrar que foram realizadas varias tentativas para fazer a difratometria com a amostra recebida, mas foi difícil obter um bom resultado devido a uma adversidade que foi explicada pelo pesquisador Renato Guimarães da Universidade Federal Fluminense (UFF). Dita adversidade foi devido à dureza que apresentava o material e que impossibilitou que a amostra fosse moída para seu uso na difração do método do pó, além da quantidade escassa que tinha-se do composto, deste modo, ainda que a amostra pudesse ser moída teríamos perdido quase a totalidade do material, dificultando assim a realização das outras medidas.

As tentativas então foram realizadas usando um pedaço de amostra sem moer, por isso os resultados obtidos não foram considerados exatos mas revelaram picos não bem definidos mas pertencentes a fase de $Sc_{3,1}In$, ratificando assim a formação do composto.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado uma análise química, qualitativa e quantitativa dos elementos constituintes por energia dispersiva (EDS) em um pedaço da amostra escolhida aleatoriamente que foi polida e limpa. Nas

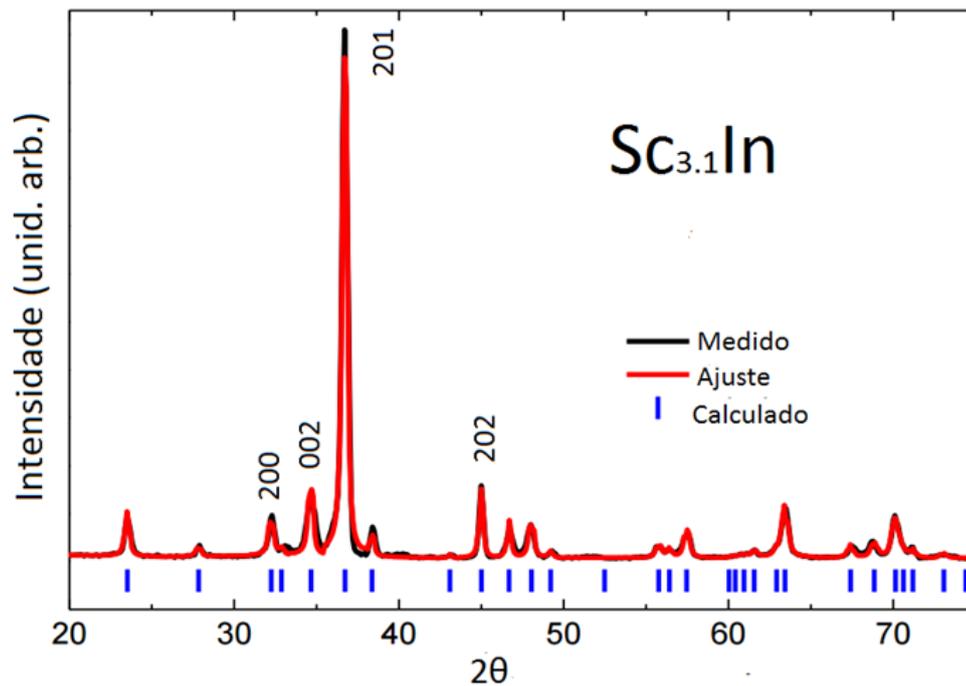


Figura 46 – Espectro de raios x para amostra de $Sc_{3,1}In$ [5].

Figuras 47 e 48 apresentamos as figuras obtidas por EDS, a primeira figura 47 vemos panoramicamente a superfície onde foi efetuado o macroanálises EDS que mostra a composição química. Na Figura 48 o análise feito na amostra de $Sc_{3,1}In$ realça os elementos químicos, Sc e In como os constituintes principais, além de apresentar Cl e O possivelmente devido a problemas de ajuste do equipamento, contaminação e/ou oxidação da amostra nas condições ambiente. Também vemos a proporcionalidade do composto de acordo ao peso atômico em uma taxa de 3,1:1.

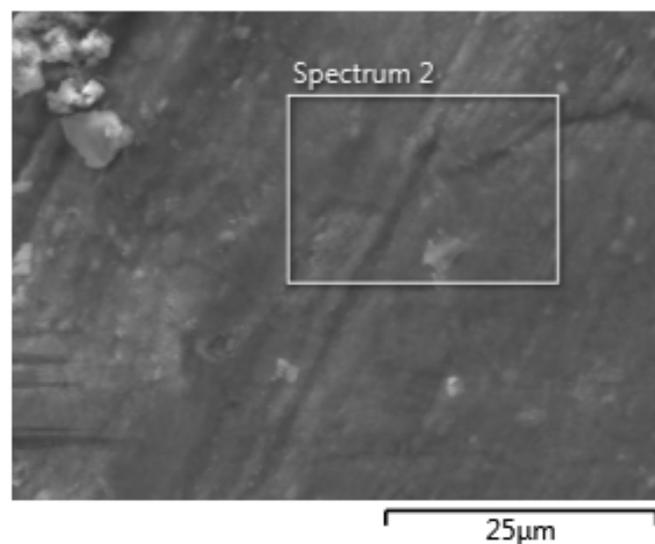


Figura 47 – Vista panorâmica da superfície onde se efetuou o EDS.

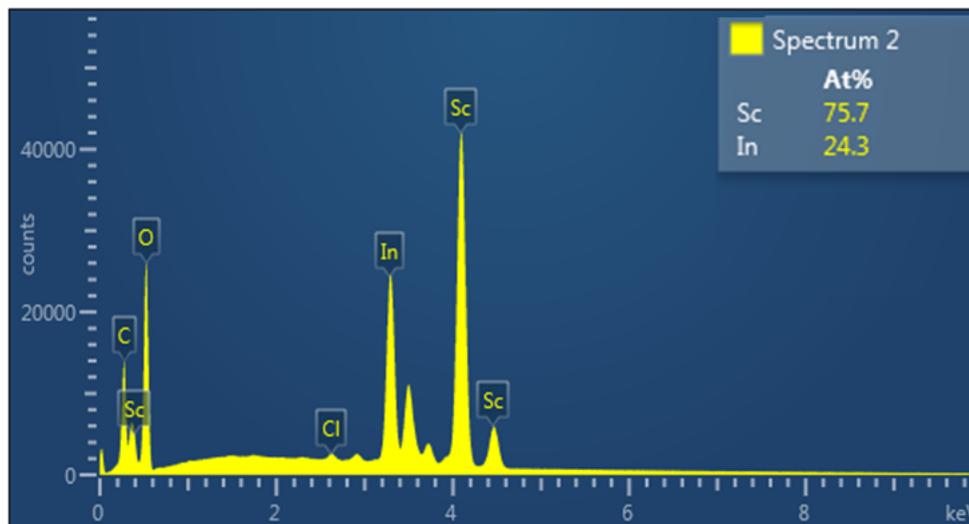


Figura 48 – Microanálise pelo EDS em um pedaço aleatório da amostra de $Sc_{3,1}In$.

5.2 Caracterizações físicas à pressão ambiente

Como primeiro objetivo devemos realizar medidas das propriedades de transporte a pressão ambiente ($P = 0$ kbar, referido assim nesta tese) que seguidamente analisaremos comparando com os valores dados pela literatura. Também serão vistos e apresentados medidas a altas pressões e notaremos as diferenças com as primeiras medidas da amostra de $Sc_{3,1}In$, as quais interpretaremos e daremos explicações pertinentes.

5.2.1 Propriedades de transporte elétrico

Resistividade AC

A medida de resistividade AC a pressão ambiente ($P = 0$ kbar) foi realizada como descrito na seção 4.3.1 deste trabalho. Na Figura 49a é apresentado o gráfico da resistividade elétrica $\rho(T)$ na faixa de temperatura entre 3 - 280 K à pressão ambiente. Devemos observar que a queda sistemática da resistividade com a temperatura, além dos baixos valores de $\rho(T)$ em toda faixa de temperatura, como pode ser observado no gráfico da Figura 49a, o que caracteriza este material como um metal. Vemos que a resistividade na faixa de 200 K a 280 K diminui de forma rápida e linear, típico de um metal comum devido ao espalhamento elétron-fônon. Na região entre 200 K e 70 K, vemos que a resistividade cai suavemente descrevendo uma curva, que pode ser relacionada ao começo do ordenamento dos momentos magnéticos. Abaixo de 30 K ocorre uma tendência a uma saturação da curva de $\rho \times T$, como indicado por uma seta na Figura 49a. Entretanto, em torno de 7,1 K a curva apresenta um declive suave com uma substancial redução da resistividade. Esta temperatura crítica é a de ordenamento ferromagnético do composto em estudo. A queda observada na curva de resistividade é atribuída à redução do espalhamento eletrônico devido ao ordenamento dos momentos magnéticos. No detalhe inserido

dessa figura, $\rho(T)$ entre 3 e 20 K mostra um pequeno declive (ver a seta no gráfico) que indica a transição do estado paramagnético ao estado ferromagnético.

Matthiessen *et al.* descreve a resistividade de um metal como a soma das resistividades determinadas por diferentes mecanismos de espalhamento como descrito na seção 2.6 [28]. Como visto na seção 2.6, uma boa descrição da resistividade em metais itinerantes pode ser dada por $\rho(T) = \rho_0 + \rho'(T)$, onde de acordo com a regra de Matthiessen, ρ_0 é a resistividade residual e $\rho'(T)$ descreve o comportamento do espalhamento eletrônico com a temperatura. A resistividade residual ρ_0 é determinada pelos defeitos do material (vacâncias, buracos, impurezas, etc). O segundo termo $\rho'(T)$ contempla os espalhamentos relevantes dos elétrons de condução para faixas distintas de temperaturas. Em baixas temperaturas $\rho'(T) = \mathcal{A}T^n$, onde \mathcal{A} é a função da densidade de estados no nível de Fermi, de acordo com a seção 2.6 [91].

Para determinar o comportamento da curva em diferentes intervalos de temperatura, é preciso fazer um ajuste a partir da Figura 49a e assim encontrar a resistividade residual ρ_0 à pressão ambiente e a baixas temperaturas. Como não foi possível chegar a temperaturas mais baixas que 3 K, encontraremos o valor mínimo da resistividade que será definida neste trabalho como $\rho(0)$ para diferenciar da resistividade residual ρ_0 . Para realizar o ajuste da curva experimental utilizando a lei de potências dada pela equação 5.1 fazemos uso do algoritmo de Levenberg-Marquardt que se baseia no método de mínimos quadrados [92]. Este ajuste é feito com o programa gráfico Origin.

$$\rho(T) = \rho_0 + \mathcal{A}T^n \quad (5.1)$$

Em temperatura abaixo de T_C , os valores encontrados foram $\rho(0) = 18 \pm 0,1 \mu\Omega cm$, com $\mathcal{A} = 0,18 \mu\Omega cm/K$. Devemos ressaltar novamente que o $\rho(0)$ (valor mínimo de acordo à medida) obtido deste ajuste não equivale ao ρ_0 (resistividade residual) mencionado na equação 5.1, pois não conseguimos realizar as medidas de resistividade em mais baixas temperaturas, onde $\rho(T)$ atinge de fato o valor de saturação. O valor do expoente $n = 1$ foi obtido direto deste ajuste.

Com o valor de $\rho(0)$, encontramos a variação da resistividade entre a pressão ambiente e a temperatura mais baixa medida aplicando a seguinte fórmula: $\Delta\rho = \rho(T) - \rho(0)$. Esse cálculo será útil para plotar essa variação em função da temperatura em escala log-log e assim corroborar matematicamente o comportamento da resistividade descrita acima.

Para encontrar o valor da temperatura de Curie a pressão ambiente, foram traçadas duas retas tangentes seguindo o "*método da horizontal*" que foi utilizado na seguinte referência [93] entre 4 - 18 K, onde a interseção de ambas foi considerado como a temperatura de ordenamento magnético um valor de $T_C = 7,1$ K, visto na Figura 49b. Estimamos um erro na temperatura de transição de 0,5 K, devido a dificuldade na determinação do

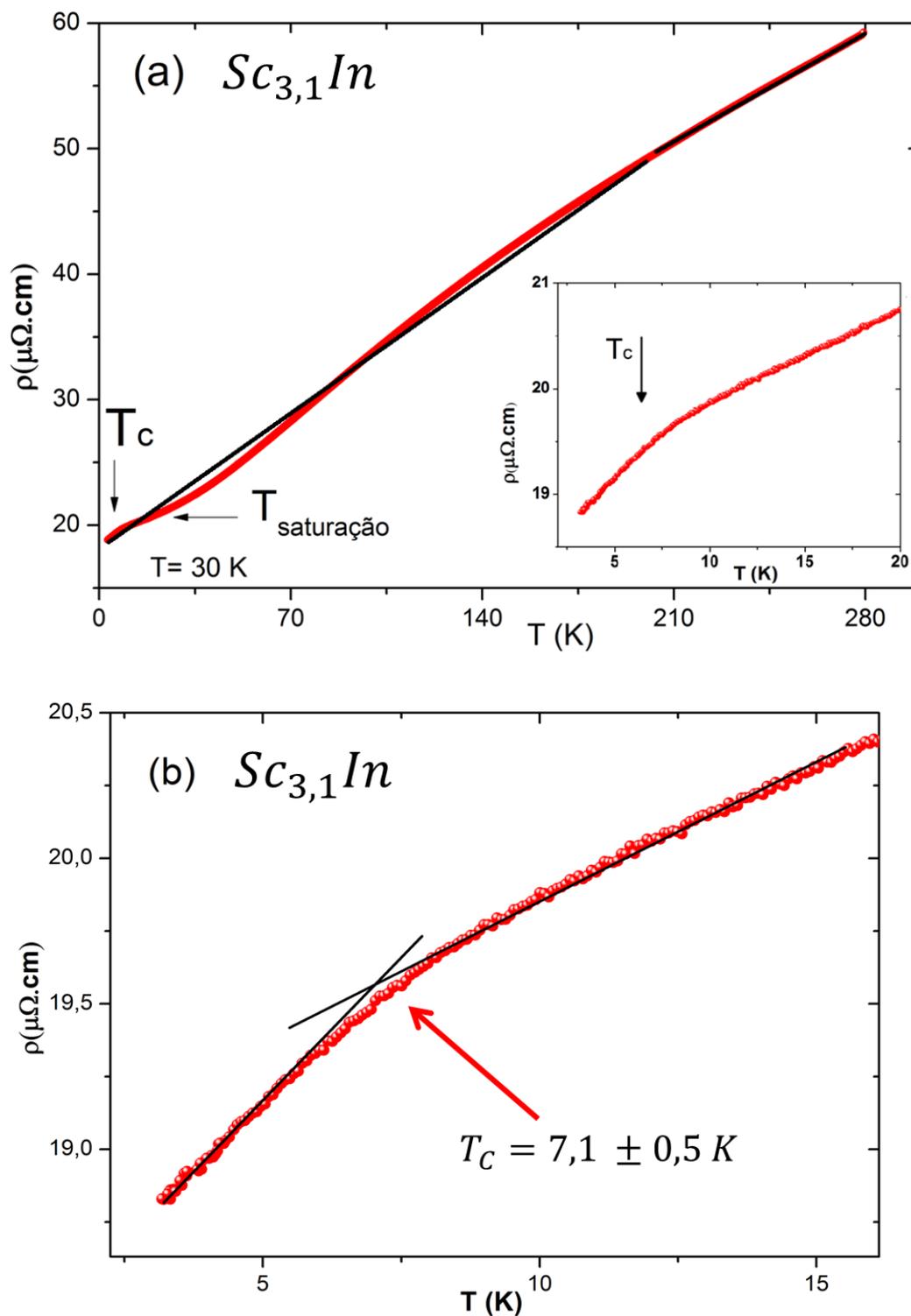


Figura 49 – (a) Resistividade em função da temperatura à pressão ambiente ($P=0\text{kbar}$). A seta apresenta a região onde ocorre a transição paramagnética-ferromagnética (T_C). (b) Resistividade em função da temperatura na faixa de 0 - 18 K. A $T_C = (7,1 \pm 0,1)$ K é encontrado pelo método da horizontal.

ponto de inflexão nas curvas de resistividade. Dependendo do método adotado para extrair T_C , o valor pode ser bastante diferente, por isso colocamos uma barra de erro razoável. No gráfico da Figura 49b indicamos o T_C foi obtido com ajuda do programa gráfico Origin,

e tem um valor de $T_C = (7,1 \pm 0,5)$ K. Este valor do erro de T_C será mantido constante. De acordo com a literatura, o valor de T_C não deve ser maior que 7,5 K, mas pode variar dependendo da preparação da amostra e do erro inerente da medida de temperatura nas técnicas utilizadas. Para Gardner *et. al.*, o valor de T_C é 7,2 K [82]; para Svanidze, é 4,4 K [76] e para Knapp *et. al.*, é de 6 K [43]. Portanto, o valor obtido neste trabalho encaixa nos valores permitidos.

Na Figura 50, o gráfico da variação da resistividade $\log(\Delta\rho)-\log(T)$ apresenta o comportamento em função de T em quatro faixas de temperatura diferentes, devemos mencionar que para a realização deste gráfico utilizamos o valor de ρ_0 obtido da Figura 49a. A primeira faixa abaixo de T_C (que está entre 6,5 - 7,5 K) tem um comportamento quase linear com $n = 1,1$, confirmando o valor esperado para um metal comum. Entre 40 - 100 K, o comportamento segue a dependência $T^{3/2}$ com $n = 1,5$. Entre 100 - 200 K, segue um comportamento quase descrito por $T^{1/2}$ com $n = 0,56$. Por sua vez, entre 200 - 280 K, a curva da resistividade adota uma forma novamente linear, devido às vibrações da rede (fônons). Nessa faixa de temperatura, este comportamento linear demonstra que o espalhamento por fônons é dominante como nos metais comuns.

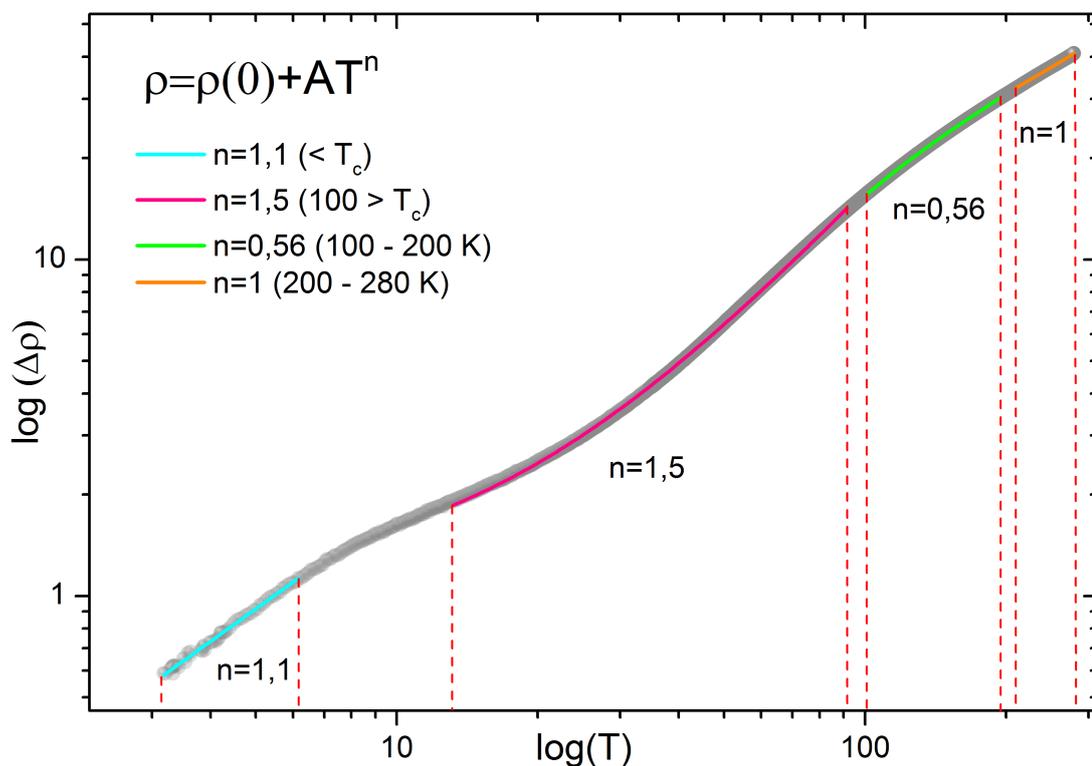


Figura 50 – Variação da resistividade em função da temperatura, em escala log-log, onde apresentamos os ajuste realizados em quatro regiões de temperatura diferentes.

5.2.2 Propriedades magnéticas

As medidas realizadas das diferentes grandezas magnéticas foram feitas à pressão ambiente. Deste modo podemos encontrar o T_C de outras formas e assim validar os dados obtidos à pressão ambiente e que foram apresentados acima neste trabalho. O pedaço de amostra escolhido de forma aleatória para as medidas magnéticas possui uma massa de $m = 0,557$ mg.

Medidas de magnetização em função da temperatura para $Sc_{3,1}In$ foram realizadas aplicando dois valores de campos (1 kOe e 5 kOe), e usando os processos de ZFC e FC que são vistas na Figura 51. Por uma questão de clareza discutiremos essas medidas separadamente em dois gráficos distintos. As curvas de magnetização ZFC e FC obtidas para o campo de 5kOe são vistas na Figura 52. Observamos que o comportamento das duas curvas é semelhante, indicando que para um valor de campo de 5 kOe os momentos magnéticos já estariam saturados, tornando os dois modos de medida idênticos (ZFC e FC). Poderemos corroborar este resultado na apresentação das medidas de $M \times H$, que serão vistas mais adiante.

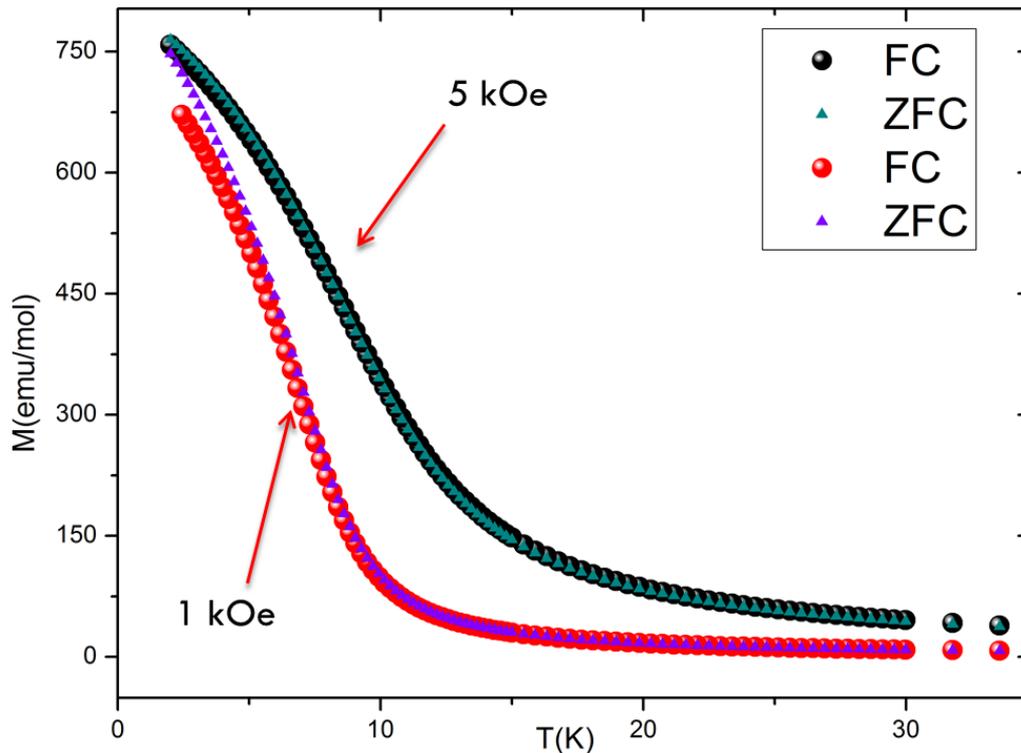


Figura 51 – Medida de magnetização em função da temperatura para dois campos aplicados de 1kOe e 5kOe para a amostra $Sc_{3,1}In$.

O ajuste realizado na curva da magnetização espontânea FC abaixo da temperatura de Curie T_C para um campo de 5 kOe nos oferece informações mais exatas do valor do T_C e do expoente crítico β da magnetização.

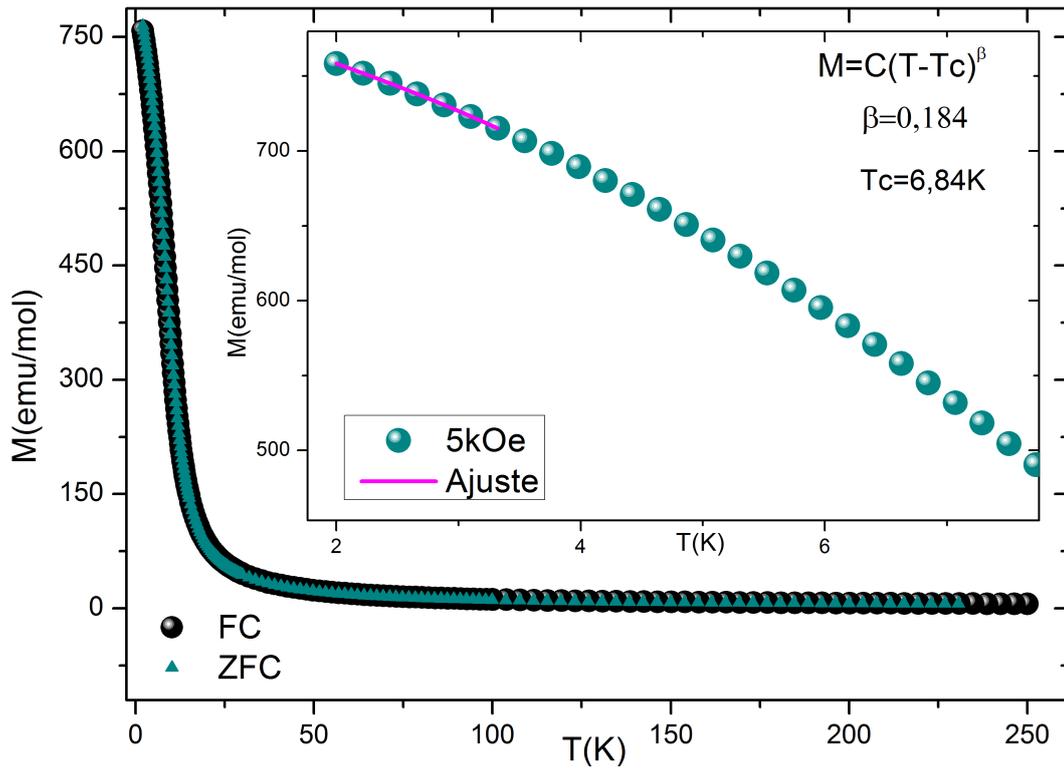


Figura 52 – Medida de magnetização em função do campo apresentando as curvas ZFC e FC para um campo de 5kOe.

Na Figura 52, no detalhe inserido mostra o ajuste escolhido para encontrar o β a pressão ambiente usando a lei de Scaling dada pela equação 5.2 e descrito na seção 2.7 na faixa de temperatura entre 2 - 4 K [94]:

$$M = C(T - T_C)^\beta, \quad (5.2)$$

onde M é a magnetização e T é a temperatura. O valor obtido da temperatura de Curie e da constante C pelos ajustes foi de $T_C = (6,8 \pm 0,5)$ K e $C = 567 \pm 9,7 \text{ emu/molK}^\beta$, respectivamente, o valor de $\beta = 0,184$ difere do obtido por Svanidze ($\beta = 0,26$), esta desigualdade se deve às diferenças entre os critérios de ajuste escolhido.

Na Figura 53 vemos a magnetização para valor do campo de 1 kOe. As curvas obtidas de ZFC e FC apresentam um comportamento similar à altas temperaturas porém não coincidem a baixas temperaturas. Em 7 K, aproximadamente, vemos o início de uma diferença entre os dois modos de medida FC e ZFC, que não é observado no gráfico da figura 52. Vemos que a curva de FC se separa da curva ZFC nesta temperatura e, portanto, não alcança a saturação. Então podemos dizer que o valor de campo de 1 kOe não satura a amostra de $Sc_{3,1}In$. Devemos indicar para o leitor que medidas com diferentes valores de campo devem ser feitas para encontrar o valor preciso do campo de saturação.

A extrapolação para altas temperaturas dos dados da susceptibilidade DC com valor de campo de 1 kOe, Figura 54, nos permite encontrar o valor de χ_0 que é necessário para o ajuste da lei de Curie-Weiss, com o inverso da suscetibilidade, que é visto no detalhe

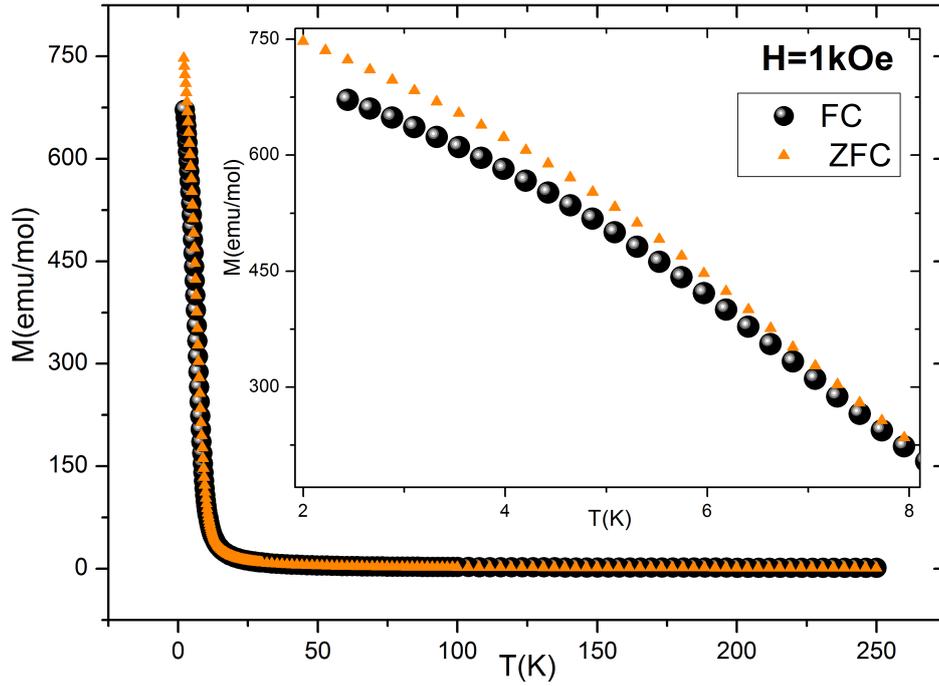


Figura 53 – Medida de magnetização em função do campo apresentando as curvas ZFC e FC para um campo de 1kOe.

inserido da Figura 54. Sabemos que um ferromagneto itinerante fraco deve seguir a lei de Curie-Weiss adicionado a uma constante dada pela equação:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_C} + \chi_0, \quad (5.3)$$

onde χ_0 é a susceptibilidade em $T=0$ K. O valor que obtemos para χ_0 é de $1,16 \text{ emu/molOe}$ e foi extraído da extrapolação dos dados da susceptibilidade em temperaturas acima de T_C . Podemos considerar este valor apresentado como um bom resultado, pois sabemos que para um material ferromagnético o valor de χ_0 deve estar perto de $\approx 1 \text{ emu/molOe}$ [83]. No detalhe inserido da Figura 54, o ajuste realizado na susceptibilidade inversa $1/(\chi - \chi_0)$ nos oferece o valor de $T_C = (6,9 \pm 0,1)$ K e da constante de Curie $C = 0,30 \pm 0,1 \text{ emuK/molOe}$. O momento efetivo paramagnético por átomo de Sc pode ser encontrado com a seguinte fórmula:

$$p_{eff} = \left(\frac{3k_B C}{N\mu_B^2} \right)^{1/2}, \quad (5.4)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr, N é o número de átomos de Sc por mol de $Sc_{3,1}In$, k_B é a constante de Boltzmann e C é a constante de Curie. Assim, obtemos o valor de $p_{eff} = 1,55$ que está de acordo com o valor apresentado por Matthias *et al.* [38]. As possíveis diferenças com outros resultados são uma consequência de considerar $\chi_0 = 0$ na equação 5.3 ou de considerar o número de átomos total de $Sc_{3,1}In$.

Na sequência realizamos medidas de magnetização M em função do campo aplicado H (até 80 kOe) para a amostra de $Sc_{3,1}In$ a diferentes temperaturas entre 2 - 300 K

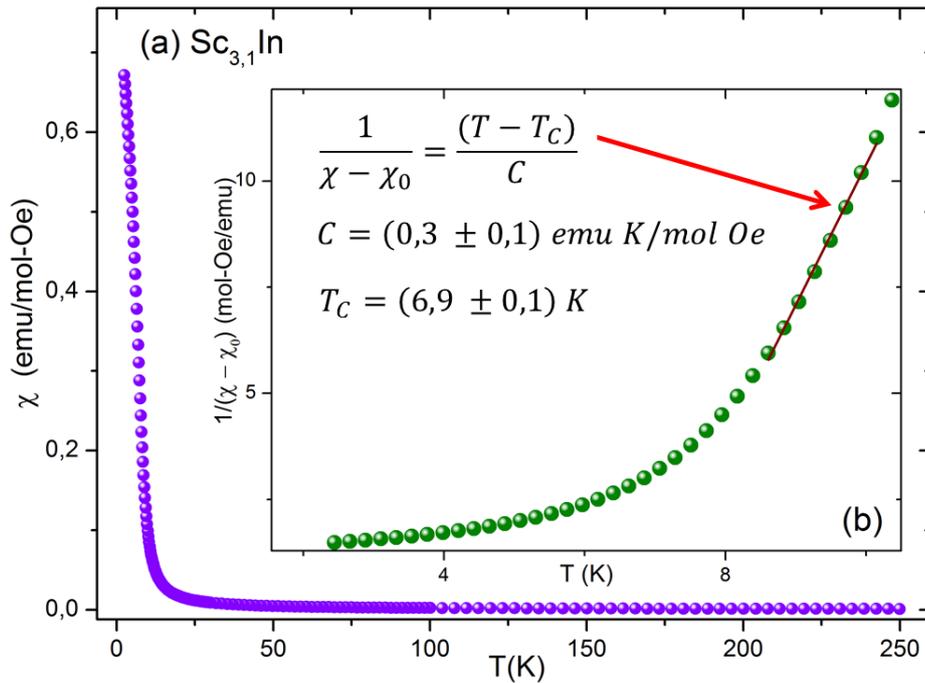


Figura 54 – Susceptibilidade χ e susceptibilidade inversa $1/(\chi - \chi_0)$ (gráfico inserido) em função da temperatura T para campo de 1 kOe. Apresentando o ajuste realizado (Lei de Curie-Weiss) na obtenção do T_C .

que são mostradas nas Figuras 55 e 56. Devemos mencionar a importância de observar as isotermas entre a faixa onde é esperado ocorrer a transição magnética com $T_C = 7,1$ K, como observado na Figura 55. Portanto no gráfico da Figura 55 em que apresentamos as isotermas de $M \times H$ entre 2 - 13 K (com intervalo de temperatura de $\Delta T = 1$ K) observa-se um comportamento típico de um ferromagneto, atingindo um estado de saturação com pequenos valores de campo (até 20 kOe ou 2 T). Acima de 25 K as curvas de $M \times H$ são lineares, como esperado para o estado paramagnético. Entretanto na faixa entre 7 - 25 K vemos que as correlações magnéticas existem e são influenciadas pelo campo magnético aplicado.

Outra forma de observar o valor de T_C é realizando um gráfico de $\log H \times \log M$ na faixa de temperatura entre 2 - 11 K, como visto na Figura 57. Vemos que as isotermas, exceto aquela de 6 K, tem uma curvatura acentuada, indicando que a transição do estado paramagnético para o ferromagnético ocorre na região em torno de 6 K, como esperado através dos resultados de resistividade elétrica e magnetização para o composto $Sc_{3,1}In$. A partir deste gráfico em modo log-log foi realizado um ajuste linear na isoterma de 6 K (isoterma com comportamento linear), onde a pendente pode ser considerada como um dos expoentes críticos, com valor de $\gamma = 1,35$.

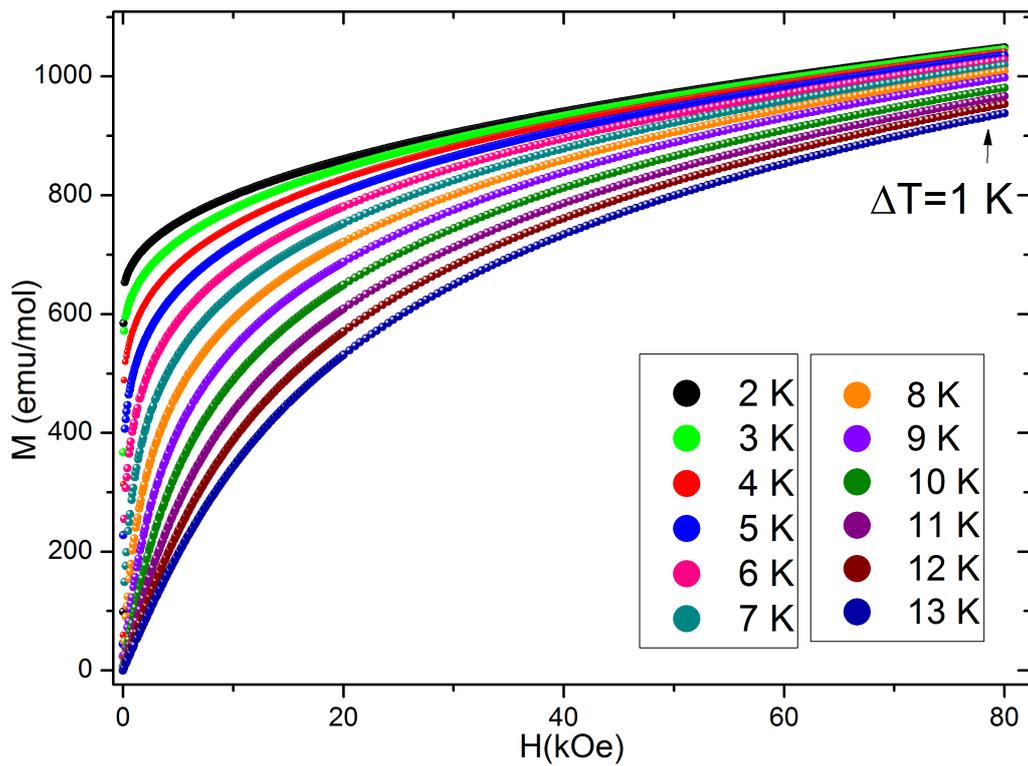


Figura 55 – Medida de magnetização em função do campo magnético para amostra de $Sc_{3,1}In$ na faixa de 2 - 13 K.

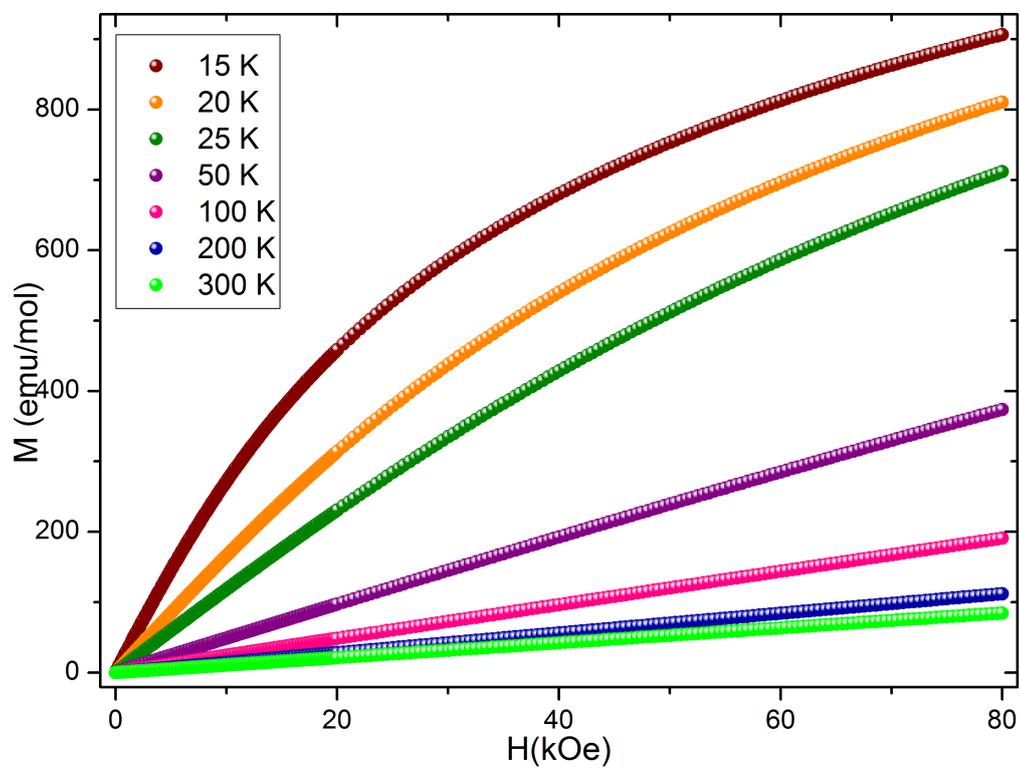


Figura 56 – Medida de magnetização em função do campo magnético para amostra de $Sc_{3,1}In$ na faixa de 15 - 300 K.

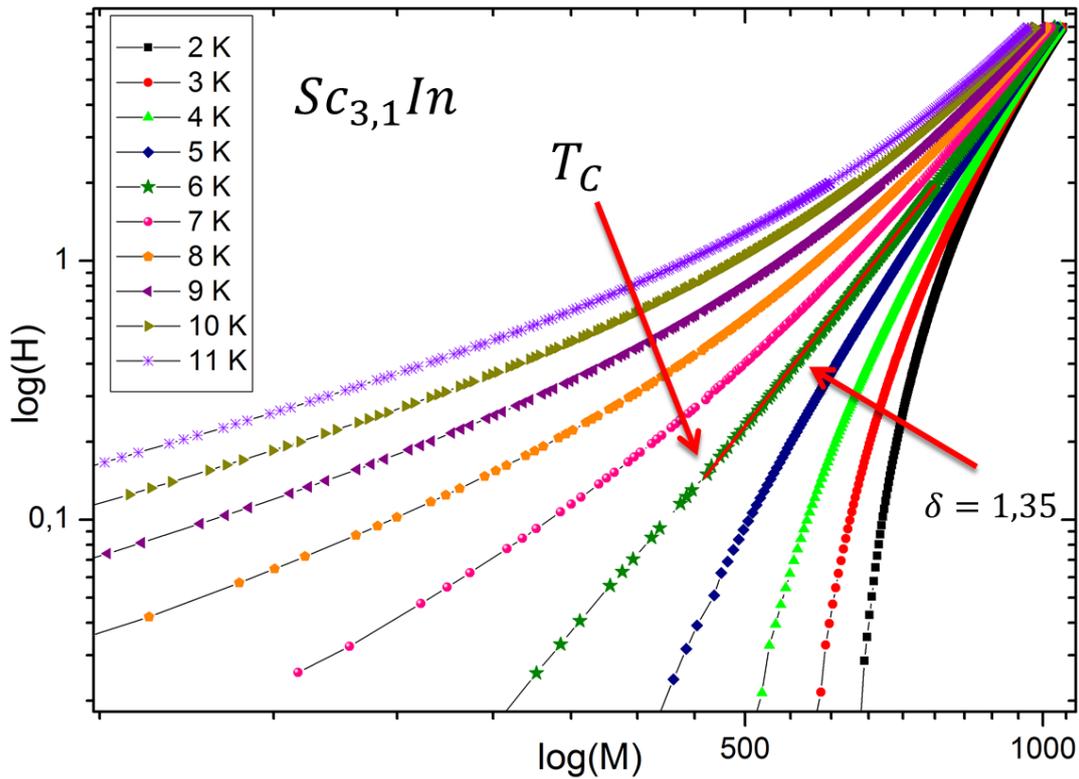


Figura 57 – Campo aplicado em função da magnetização em modo log-log para valores de temperatura de 2K a 11K.

O método de Arrott é uma forma simples de determinar a temperatura de ordenamento ferromagnético em um material e o valor da temperatura de transição para o estado paramagnético (obtenção de T_C) [95, 96], este método consiste em realizar o seguinte gráfico de $M^2 \times H/M$, veja Figura 58. No referido gráfico vemos que não é possível obter uma isoterma linear passando pela origem, de modo que o método de Arrott não se mostra aplicável para nosso composto. Então devemos utilizar o método mais geral, conhecido como método Arrott-Noakes ($M^{1/\beta} \times (H/M)^\gamma$), e cujo gráfico está apresentado na Figura 59.

Com o método de Arrott-Noakes e expoentes críticos obtidos de gráficos anteriores da magnetização para um campo de 5 kOe e log-log, $\beta = 0,18$ e $\gamma = 1,35$, podemos observar no gráfico 59 que existe uma única isoterma linear que passa pela origem, e como se indica na literatura, a isoterma linear corresponde à temperatura de Curie (isoterma de 6 K). Como já foi visto no método de Arrott (ver Figura 58) a qual descreve a teoria do campo médio com expoentes críticos $\beta = 0,5$ e $\gamma = 1$, não foi possível ver uma isoterma linear e portanto podemos dizer que a diferença de outros compostos que possuem isothermas lineais com esses expoentes críticos, a teoria de campo médio não descreve o ferromagnetismo na amostra de $Sc_{3,1}In$.

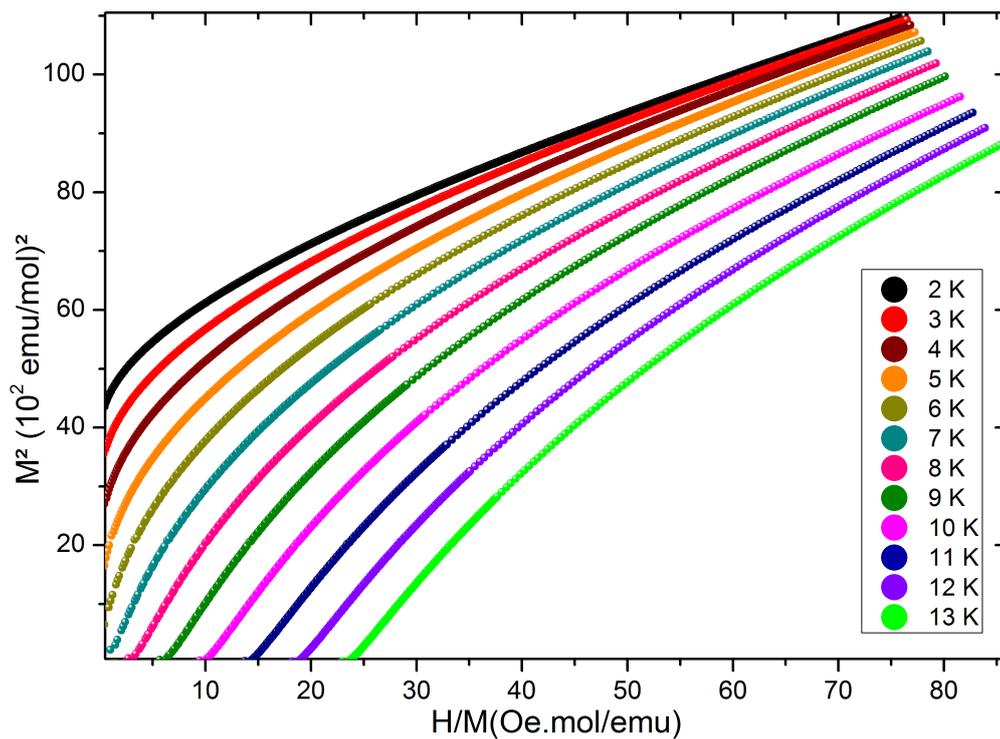


Figura 58 – Método de Arrott com expoentes críticos dados pelo método de campo médio ($\beta = 0,5$ e $\gamma = 1$) para diferentes temperaturas.

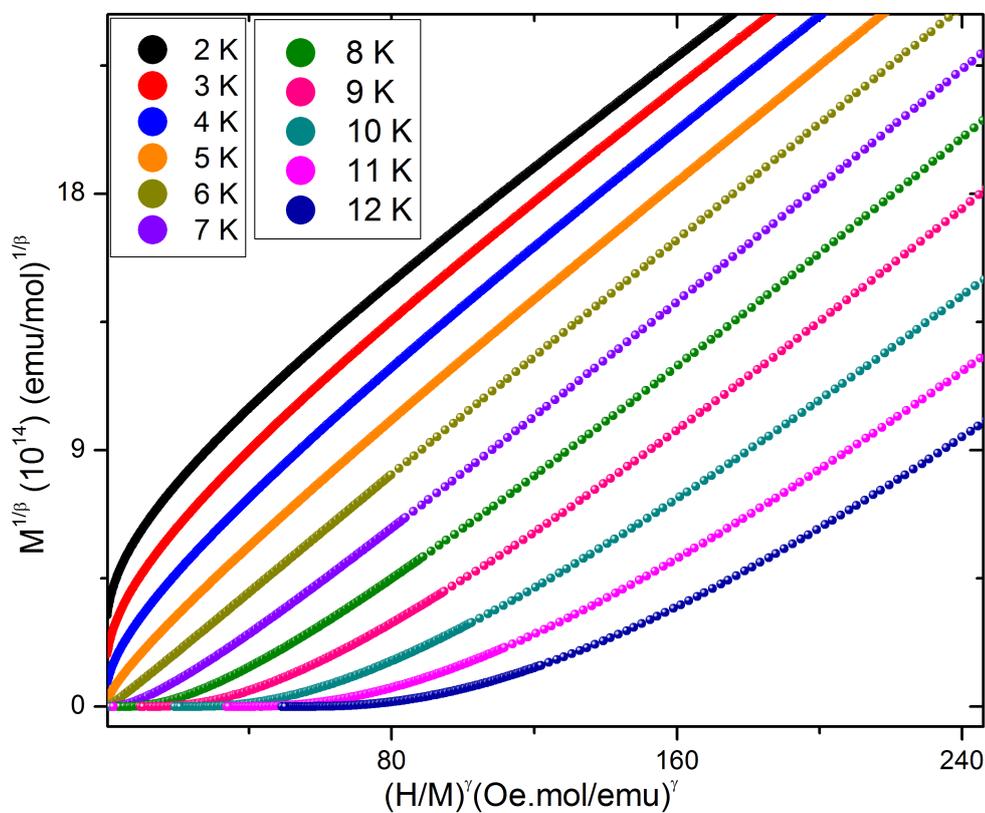


Figura 59 – Método de Arrott-Noakes para a magnetização usando os valores dos expoentes críticos de $\beta = 0,18$ e $\gamma = 1,35$.

5.2.3 Calor específico

Para um metal normal, o calor específico C_P é a soma do calor específico dos elétrons de condução $C_{P,el}$ que depende linearmente da temperatura e o calor específico dos modos de vibração da rede (ou fônons) $C_{P,fon}$, que tem uma dependência cubica com a temperatura [28].

$$C_P = C_{P,el} + C_{P,fon} = \gamma T + \beta T^3, \quad (5.5)$$

onde β e γ são constantes proporcionais. A constante γ é conhecida como a constante de Sommerfeld e é proporcional a massa efetiva dos elétrons de condução.

Para um gás de elétrons livres ou metais, o calor específico a pressão e volume constante dos elétrons de condução está definida por:

$$C_{P,el} = \gamma T = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N_A N^A(E_F) T, \quad (5.6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, N_A é o número de Avogadro, $N^A(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi por unidade de energia e por unidade de átomo, e γ é a constante de Sommerfeld.

Medidas de calor específico sem campo a pressão ambiente foram realizadas no PPMS com um pedaço aleatório de amostra de $Sc_{3,1}In$ com masa $m = 0,134$ mg, a amostra foi limpa e lixada de tal forma que a superfície ficasse plana para ter um bom contato térmico com a base do "puck" de calor específico do PPMS.

O gráfico do calor específico em função da temperatura (C_P x T) não mostrou uma mudança evidente da transição de fase, por conseguinte, para extrair T_C da curva de calor específico consideramos a dependência com T^2 . O gráfico 60 mostra ser possível observar T_C , além de concordar com a nova equação 5.7 que pode ser descrita a partir da equação 5.5 e tem a seguinte forma:

$$\frac{C_P}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (5.7)$$

Na Figura 60, (C_P/T x T^2) o valor do mínimo observado é de 43,9 K². Portanto T_C obtido é igual a 6,62 K, que não difere muito dos valores obtidos da resistividade elétrica e concorda razoavelmente com os dados de magnetização desta tese. Pelo visto no gráfico, em baixas temperaturas é difícil deduzir a contribuição magnética do calor específico C_P devido a pouca quantidade de pontos.

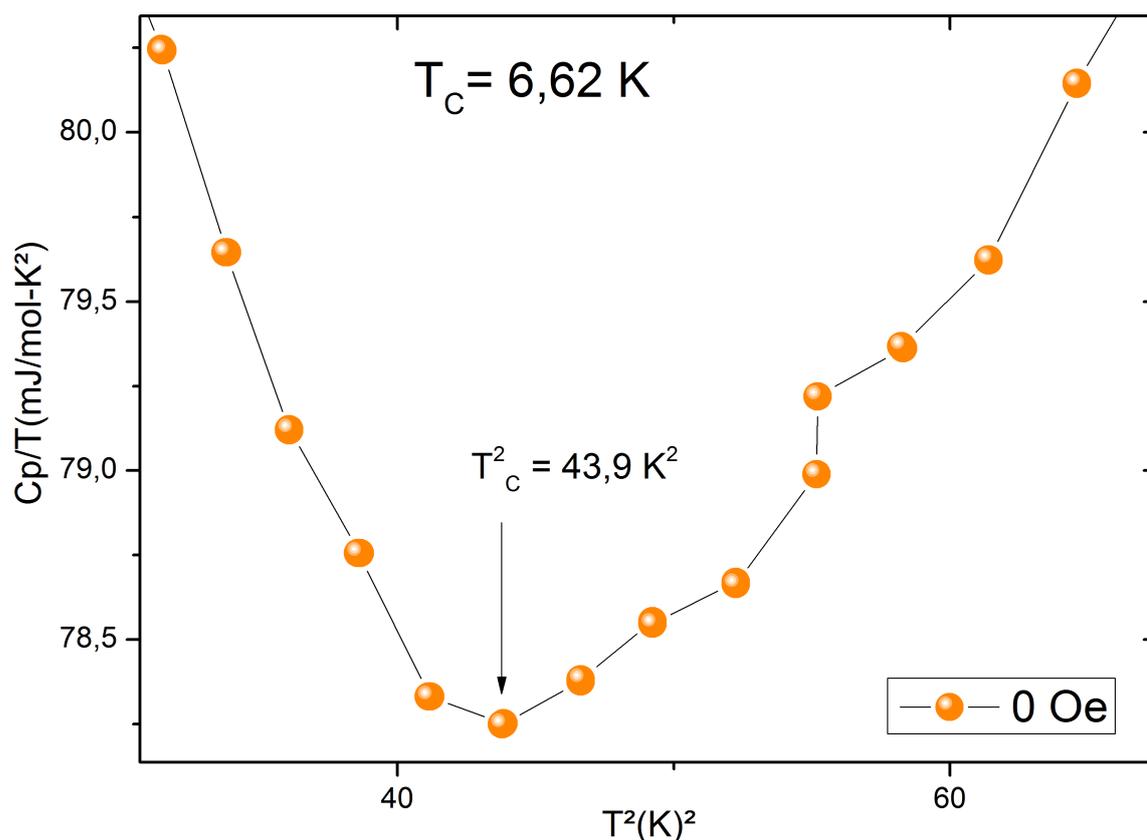


Figura 60 – Calor específico CP/T em função de T^2 apresentando o calor de T_C .

5.2.4 Altas pressões

As medidas de resistividade elétrica sob pressão hidrostática foram realizadas na célula de pressão, descrita na seção 4.3.1, e que pode atingir pressões até 25 kbar. Na Figura 61 apresentamos as curvas da resistividade em função da temperatura para diferentes pressões na faixa de 3 - 15 kbar. Notamos um comportamento semelhante de todas as curvas de resistividade, bem como um aumento suave da temperatura de Curie com o aumento da pressão, que será melhor observado nos gráficos seguintes.

Devido a que o primeiro gráfico considera só as primeiras medidas até 15 kbar, na Figura 62 apresentamos as diferentes medidas de resistividade até 35 K (valor máximo da temperatura em todas as medidas) e para diferentes pressões até 25 kbar, onde é possível observar melhor a mudança da transição ferromagnética T_C com o aumento da pressão aplicada da amostra $Sc_{3,1}In$ em estudo.

Os diferentes valores de T_C obtidos para diferentes pressões (0 - 25 kbar) são apresentados na Figura 63 onde é possível ver que o T_C tem uma dependência linear com o aumento da pressão até 25 kbar. Ao contrário do composto itinerante $ZrZn_2$, o T_C diminui linearmente com a pressão, o que permite obter o ponto crítico quântico QCP deste composto ao realizar uma extrapolação até 0 K [75]. Por tal motivo, neste trabalho não foi possível encontrar o QCP devido a que o T_C precisa diminuir até atingir o valor de

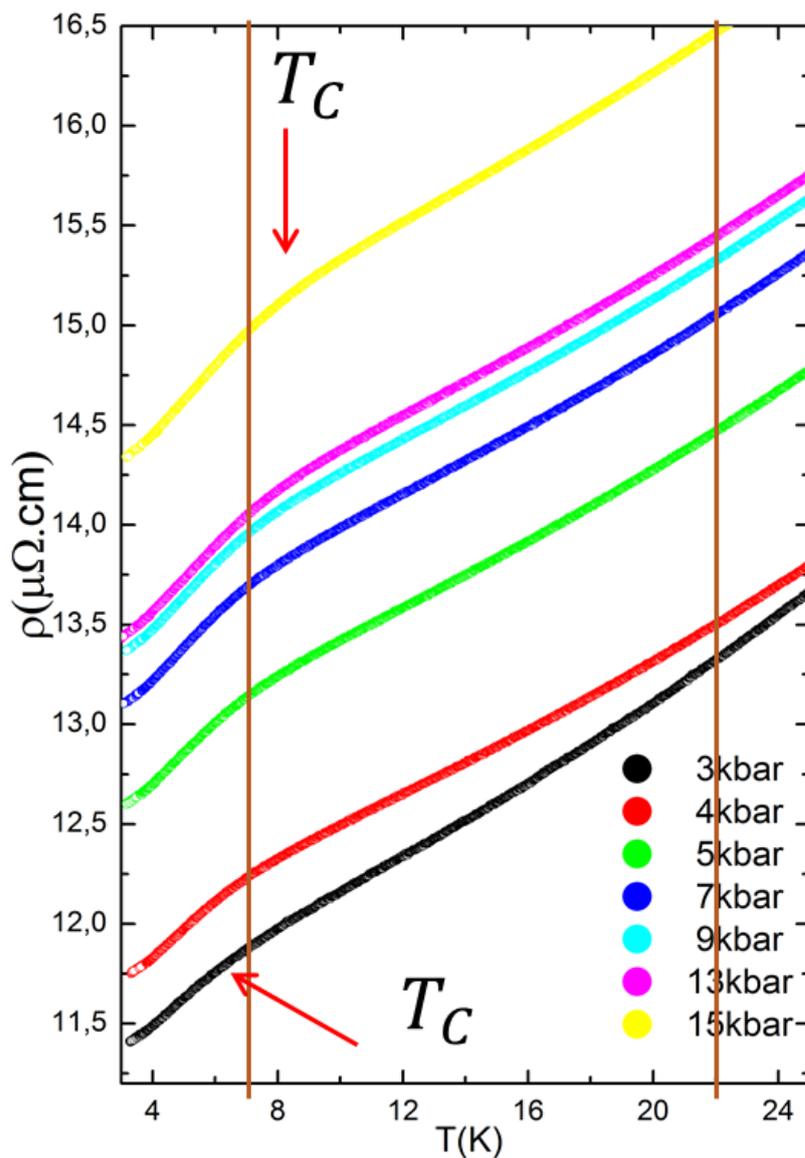


Figura 61 – Resistividade em função da temperatura até 15 kbar.

zero, sendo difícil de ocorrer quando o T_C aumenta e não diminui na amostra de $\text{Sc}_{3,1}\text{In}$. Medidas a futuro realizadas na célula de diamante podem nos oferecer uma visão geral, e observar se em altas pressões (pressões acima de 25 kbar) o T_C conseguiu chegar a zero, para obter logo depois o QCP. A taxa de variação do T_C é aproximadamente de 0,1 K/kbar (1% erro do T_C por cada kbar) considerando os valores obtidos como ótimos.

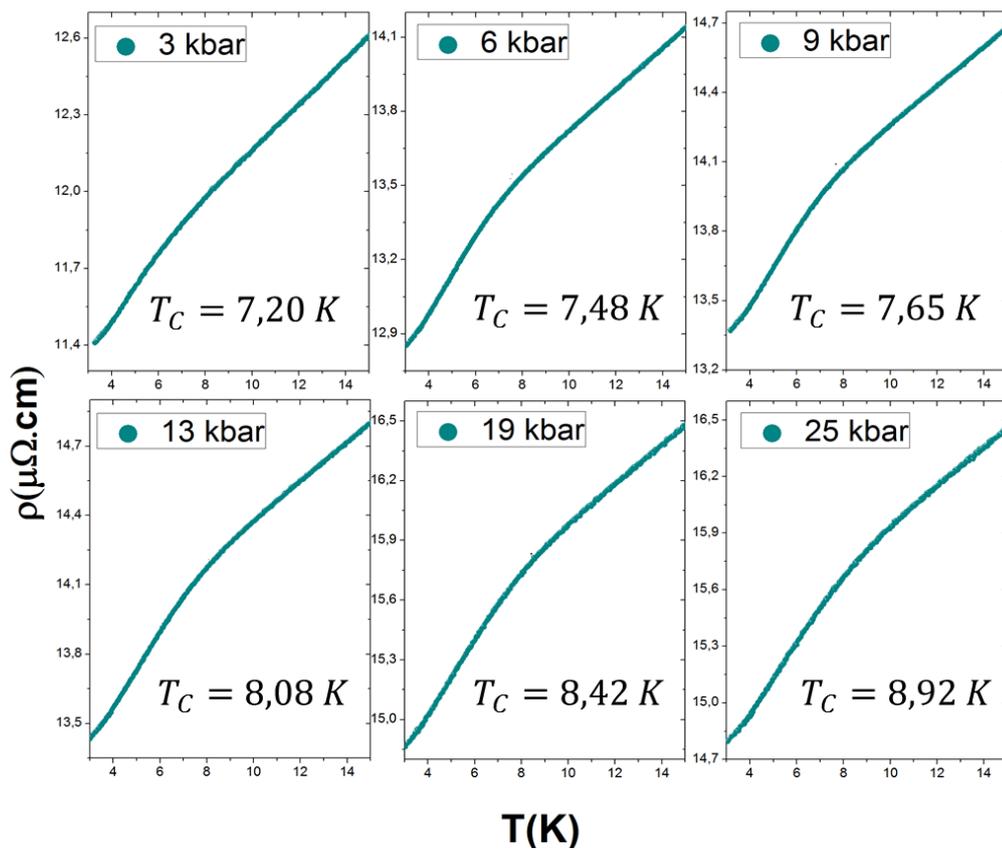


Figura 62 – Comportamento da curva de resistividade a diferentes pressões da amostra de $\text{Sc}_{3,1}\text{In}$.

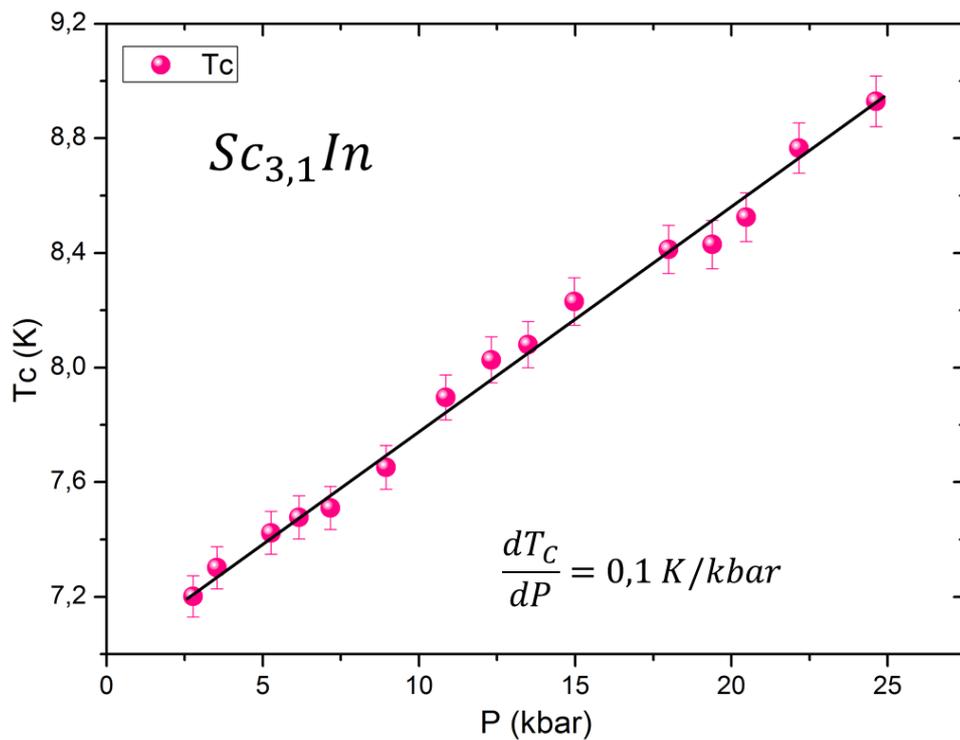


Figura 63 – Temperatura de Curie T_C em função da pressão, a qual aumenta linearmente.

6 Conclusões

A proposta inicial desta tese foi o estudo do composto $Sc_{3,1}In$ através da resistividade elétrica sob pressão hidrostática, para altos valores de pressão, isto é, acima de 25 kbar. O composto em questão é formado por dois elementos não magnéticos, mas apresenta magnetismo itinerante fraco, e de acordo com nossos resultados de resistividade à pressão ambiente apresenta uma ordem ferromagnética em $T_C \approx 7,1$ K. A amostra que utilizamos neste estudo foi fornecida pela Dra. Eteri Svanidze, que vem trabalhando neste composto desde a tese de doutorado e com alguns trabalhos já publicados na literatura [75, 97]. Como mencionado no texto desta tese, as referências [4, 83] apresentam resultados do comportamento de T_C com pressão através de medidas magnéticas, e somente menciona que foram realizadas medidas de $\rho \times T$ com pressão. Estes resultados não foram apresentados. Este foi um dos estímulos para realizar as medidas de $\rho \times T$ para o $Sc_{3,1}In$. Com o foco nas medidas em altas pressões, era importante verificar as propriedades da amostra fornecida por Svanidze, e comparar os resultados existentes na literatura.

O Sc_3In é um dos poucos exemplos de material itinerante magnético, no caso, ferromagnético, em que os elementos constituintes da liga são não-magnéticos. Esta intrigante propriedade dos elétrons itinerantes torna o estudo do Sc_3In estimulante para novos estudos, principalmente com a aplicação de altas pressões, já que este parâmetro de controle tem apreciável influência sobre as correlações eletrônicas. Infelizmente não foi possível nesta tese acessar as pressões acima de 25 kbar para observar a evolução do estado fundamental do Sc_3In . Entretanto, o estudo realizado foi importante para podermos entender o problema e avaliarmos a amostra cedida por Svanidze para os estudos em altas pressões e baixas temperaturas. A seguir comentamos os resultados obtidos.

De acordo as medidas da resistividade elétrica vemos que a amostra de $Sc_{3,1}In$ tem um comportamento de um metal comum à pressão ambiente com um valor de temperatura de Curie de $T_C = (7,1 \pm 0,5)$ K, sendo este valor em bom acordo com a literatura, o que indica que para amostra o valor da T_C não deve ser maior que 7,5 K. Sabemos que na maioria dos ferromagnetos itinerantes como o $ZrZn_2$ o T_C diminui com a aplicação de pressão hidrostática e apresenta um comportamento linear, indicando uma proximidade a um ponto crítico quântico. Ao contrário, na amostra de $Sc_{3,1}In$ o T_C aumenta com a aplicação de pressão até a pressão mais alta medida de 25 kbar. Isto indica que pressões mais altas são necessárias para determinar a existência de um ponto crítico quântico (QCP) neste material. Devido aos limites do equipamento não se conseguiu chegar a baixas temperaturas e comprovar se a amostra tinha um comportamento de não líquido de Fermi, que seria assinatura de um QCP, como cita a referência [75]. Medidas futuras

poderão ser realizadas em uma célula de diamante para alcançar mais altas pressões e observar o comportamento do T_C , o que nos permitirá saber se é possível obter o QCP.

Os resultados de magnetização em função da temperatura mostram que os momentos magnéticos saturam para um campo aplicado de 5 kOe. Por meio deste resultado, e aplicando a lei de Scaling e a técnica de Arrott-Noakes foi possível encontrar os expoentes críticos β , γ e δ . Estes expoentes que diferem dos valores para campo médio (expoentes usados para a técnica de Arrott e que não descreve a amostra de $Sc_{3,1}In$) foram usados para encontrar o valor mais preciso da temperatura de Curie que foi de $T_C = (6,8 \pm 0,5)$ K.

O valor da susceptibilidade inicial encontrado $\chi_0 = 1,16 \text{ emu/molOe}$ (próximo do valor para um material ferromagnético $\chi_0 \simeq 1 \text{ emu/molOe}$) indica que a amostra segue a lei de Curie-Weiss (ajustada no gráfico da susceptibilidade inversa). Deste modo, encontramos o valor de $T_C = (6,86 \pm 0,5)$ K e o valor do momento efetivo paramagnético $p_{ef} = 1,55$. O valor da temperatura de Curie $T_C = (6,62 \pm 0,5)$ K obtido através do calor específico está em concordância com os valores anteriores da magnetização e da resistividade.

Este estudo preliminar demonstra que a amostra de $Sc_{3,1}In$ é de fato um ferromagneto itinerante e que mais altas pressões e baixas temperaturas são necessárias para mapear o diagrama de fase crítico quântico deste material. Esperamos, nas condições experimentais atuais do CBPF poder dar continuidade a este trabalho, tendo em vista que este tipo de resultado ainda não foi publicado na literatura.

Referências

- [1] J. G. B. Rodriguez. *O porque de estudarmos os materiais magnéticos*. 1998. Citado na página [21](#).
- [2] I. Oliveira; V. L. B. De Jesus. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Editorial Livraria da Física, 2005. Citado na página [21](#).
- [3] S.M Hayden M. Uhlarz, C. Pfleiderer. Quantum criticality puzzle of $ZrZn_2$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272–276, Part 1:242 – 243, 2004. Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003). Citado na página [21](#).
- [4] J. Grewe, J. S. Schilling, K. Ikeda, and K. A. Gschneidner. Anomalous behavior of the weak itinerant ferromagnet Sc_3In under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 40:9017–9024, Nov 1989. 10.1103/PhysRevB.40.9017. Citado 8 vezes nas páginas [21](#), [54](#), [56](#), [57](#), [58](#), [61](#), [62](#) e [91](#).
- [5] E. Svanidze. *Search, Discovery, Synthesis and Characterization of Itinerant Magnets Composed of Non-magnetic Constituents*. PhD thesis, Rice University. Citado 10 vezes nas páginas [21](#), [52](#), [56](#), [58](#), [59](#), [62](#), [63](#), [64](#), [74](#) e [75](#).
- [6] M. J. De Oliveira. *Termodinâmica - Sistemas magnéticos*. Instituto de Física - Universidade de São Paulo, 2 edition, 2012. Citado 2 vezes nas páginas [23](#) e [30](#).
- [7] W. D. Callister. *Materials science engineering. An Introduction*, volume II, 7.ed. John Wiley and Sons Inc, Canada, 2007. Citado na página [24](#).
- [8] University of Cambridge. Types of magnetism, 2006, [Online]. Citado na página [24](#).
- [9] S. Blundell. *Magnetism in condensed matter*. Oxford University Press Inc, New York, 2001. Citado 4 vezes nas páginas [24](#), [28](#), [39](#) e [40](#).
- [10] E. A. Moore L. E. Smart. *Solid State Chemistry: An Introduction*. CRC Press - Taylor and Francis Group, Florida, 2012. Citado na página [26](#).
- [11] Fernandez. *Materiales magnéticos*, 2005. Citado na página [25](#).
- [12] I. Edelman, O. Ivanova, R. Ivantsov, D. Velikanov, V. Zabluda, Y. Zubavichus, A. Veligzhanin, V. Zaikovskiy, S. Stepanov, A. Artemenko, J. Curély, and J. Kliava. Magnetic nanoparticles formed in glasses co-doped with iron and larger radius elements. *Journal of Applied Physics*, 112(8):084331, 2012. 10.1063/1.4759244. Citado na página [26](#).

- [13] M. Olsen. Magnetiske materialer, 2014, [Online]. Citado na página 27.
- [14] F. Luiz R. Mussoi. *Fundamentos de electromagnetismo*. Centro Federal de educação de Santa Catarina. Citado na página 26.
- [15] M. Gussow. *Schaum's Outline of Basic Electricity*. McGraw-Hill Education, New York, 2.ed, 2009. Citado na página 27.
- [16] M. Getzlaff. *Fundamentals of Magnetism*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 27, 31 e 32.
- [17] J. F. Janak. Uniform susceptibilities of metallic elements. *Phys. Rev. B*, 16:255–262, Jul 1977. 10.1103/PhysRevB.16.255. Citado na página 28.
- [18] K. M. Krishnan. *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials*. Oxford University Press Inc, New York, 1.ed, 2016. Citado na página 28.
- [19] M. J. De Oliveira. *Mecânica Estatística - Ferromagnetismo*. Instituto de Física - Universidade de São Paulo, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- [20] S. Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism*. Oxford University Press Inc, New York, 2.ed, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 36.
- [21] J. Crangle. *Solid · State Magnetism*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1991. Citado na página 29.
- [22] A. Kumar. *Introduction To Solid State Physics*. PHI Learning, New Delhi, 1.ed, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- [23] P. Mohn. *Magnetism in the solid state. An introduction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2006. Citado 6 vezes nas páginas 30, 39, 40, 43, 44 e 45.
- [24] B. Maniari. Chapter 7. magnetic materials, 2014, [Online]. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 34.
- [25] G. Da C. Marques. Electromagnetismo - paramagnetismo dos materiais, 2014, [Online]. Citado na página 31.
- [26] J. De la V. Granda. *Propriedades Magnéticas de nanopartículas de oro*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid. Citado 3 vezes nas páginas 31, 33 e 34.
- [27] T. P. Orlando P. L. Hagelstein, S. D. Senturia. *Introductory Applied Quantum and Statistical Mechanics*. John Wiley and Sons Inc, New Jersey, 2004. Citado na página 32.
- [28] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons Inc, USA, 8.ed, 2004. Citado 7 vezes nas páginas 31, 33, 35, 47, 65, 77 e 87.

- [29] D. Zhao S. Zhang. *Advances in Magnetic Materials: Processing, Properties, and Performance*. CRC Press - Taylor and Francis Group, Florida, 1.ed, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 36.
- [30] R. N. Faria e L.F.C.P. Lima. *Introdução ao magnetismo dos materiais*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 37.
- [31] D. Jiles. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Third Edition*. CRC Press - Taylor and Francis Group, Florida, 2.ed, 1998. Citado na página 35.
- [32] J. Hashemi W. F. Smith. *Foundations of Materials Science and Engineering*. McGraw-Hill Education, New York, 4.ed, 2005. Citado na página 36.
- [33] K. J. Klabunde. *Nanoscale Materials in Chemistry*. John Wiley and Sons Inc, New York, 2001. Citado na página 36.
- [34] Stuart A. Rice. *Advances in Chemical Physics*, volume 128. John Wiley and Sons Inc, New Jersey. Citado na página 37.
- [35] A. C. D. Medeiros. Anisotropia magnética (110) em nanofilmes de permalloy sobre mgo (100). Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco. Citado na página 37.
- [36] J. Holanda. O modo coerente na reversão da magnetização de arranjos de nanofios metálicos. Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco. Citado na página 37.
- [37] W. Heitler and F. London. Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 44(6):455–472, 1927. 10.1007/BF01397394. Citado na página 37.
- [38] D. C. Mattis. *The Theory of Magnetism I-II*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1981. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 82.
- [39] J. H. Van Vleck. *The Theory Of Electric And Magnetic Susceptibilities*. Oxford University Press Inc, New York, 1932. Citado na página 38.
- [40] B. C. Bailey J. Patterson. *Solid-State Physics: Introduction to the Theory*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.
- [41] J. Kübler. *Theory of Itinerant Electron Magnetism*. Oxford University Press Inc, New York, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 44.
- [42] T. P. Bertelli. *Caracterização magnética de filmes de cromo e cromo-cobalto preparados por eletrodeposição*. PhD thesis, Universidade Federal Fluminense. Citado na página 41.

- [43] G. S. Knapp, L. L. Isaacs, H. V. Culbert, and R. A. Conner. The resistivity and specific heat of ferromagnetic sc₃in. *AIP Conference Proceedings*, 5(1):467–471, 1972. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 79.
- [44] *Magnetism: From Stoner to Hubbard*, 2013. Autumn School on Correlated Electrons: Emergent Phenomena in Correlated Matter. Citado na página 41.
- [45] M. C. Gutzwiller. Effect of correlation on the ferromagnetism of transition metals. *Phys. Rev. Lett.*, 10:159–162, Mar 1963. Citado na página 41.
- [46] J. Kanamori. Electron correlation and ferromagnetism of transition metals. *Progress of Theoretical Physics*, 30(3):275, 1963. Citado na página 41.
- [47] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 276(1365):238–257, 1963. Citado na página 41.
- [48] H. A. Gersch and G. C. Knollman. Quantum cell model for bosons. *Phys. Rev.*, 129:959–967, Jan 1963. Citado na página 42.
- [49] B. D. Simons A. Altland. *Condensed Matter Field Theory*. Cambridge University Press., New York, 2.ed edition, 2010. Citado na página 42.
- [50] P. Weiss. L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, 6(1):661–690, 1907. 10.1051/jphysap:019070060066100. Citado na página 42.
- [51] W. Kutzelnigg. Friedrich hund and chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35(6), 1996. Citado na página 42.
- [52] A. P. Guimarães. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 42, 43, 44 e 46.
- [53] A. Bloch. Les théorèmes de m. valiron sur les fonctions entières et la théorie de l’uniformisation. *Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse*, 17, 1925. Citado na página 43.
- [54] E. C. Stoner. Free electrons and ferromagnetism. *Proc. Leeds. Phil. Lit. Soc.*, 2, 1930. Citado na página 44.
- [55] C. Pethick G. Baym. *Landau Fermi-Liquid Theory - Concepts and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. Citado na página 47.
- [56] V. R. Shaginyan V. A. Stephanovich M. Amusia, K. G. Popov. *Theory of Heavy-Fermion Compounds - Theory of Strongly Correlated Fermi-Systems*. Springer International Publishings., New York, 2015. Citado na página 47.

- [57] J. M. Ziman. *Electrons and Photons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. Oxford University Press Inc, New York, 2015. Citado na página 47.
- [58] James S. Schilling and W. B. Holzapfel. Effect of pressure on the kondo temperature of cu:fe—existence of a universal resistivity curve. *Phys. Rev. B*, 8:1216–1227, Aug 1973. Citado na página 48.
- [59] M. B. Fontes. *Estudo das Propriedades Magnéticas e de Transporte dos Sistemas Intermetálicos de $Ce(Ru_{1-x}Mx)_2Ge_2$, $M=Au,Fe$* . PhD thesis, Universidade Federal Fluminense. Citado na página 48.
- [60] J. Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics*, 32(1):37, 1964. Citado na página 48.
- [61] T. Kasuya. A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on zener’s model. *Progress of Theoretical Physics*, 16(1):45, 1956. Citado na página 48.
- [62] J. Friedel P.G. De Gennes. Anomalies de résistivité dans certains métaux magnétiques. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4(1):71 – 77, 1958. Citado na página 48.
- [63] A. J. Dekker. *Solid State Physics*. McMillan, New York, 1965. Citado na página 48.
- [64] K.H.J. Buschow, editor. *Handbook of Magnetic Materials*, volume 14. Elsevier, 2002. Citado na página 49.
- [65] M.J. Zuckermann E. Gratz. Chapter 42 transport properties (electrical resistivity, thermoelectric power and thermal conductivity) of rare earth intermetallic compounds. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 5:117 – 216, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 50.
- [66] C. Kittel M. A. Ruderman. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, 96, Oct 1954. Citado na página 49.
- [67] M. El-Massalami L. C. Sampaio A. P. Guimarães E. Baggio-Saitovich M. B. Fontes, M. Continentino. Physical properties of the $Ce(Ru_{1-x}Fe_x)_2Ge_2$ series. 53:11678–11684, May 1996. Citado na página 49.
- [68] A. J. Schofield. Non-fermi liquids. *Contemporary Physics*, 40(2):95–115, 1999. Citado na página 49.
- [69] M.B. Fontes E.M. Baggio-Saitovitch M.A. Continentino J. Larrea, A. Eichler. $cepd_2al_2ga$ kondo-lattice under high pressure. *Solid State Communications*, 144:488 – 493, 2007. Citado na página 50.

- [70] M. A. Continentino, S. N. de Medeiros, M. T. D. Orlando, M. B. Fontes, and E. M. Baggio-Saitovitch. Anisotropic quantum critical behavior in $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$. *Phys. Rev. B*, 64:012404, Jun 2001. Citado na página 50.
- [71] Y. Takahashi T. Moriya. Spin fluctuation theory of itinerant electron ferromagnetism â“a unified picture. *Journal of the Physical Society of Japan*, 45(2):397–408, 1978. Citado na página 50.
- [72] T. Moriya and A. Kawabata. Effect of spin fluctuations on itinerant electron ferromagnetism. *Journal of the Physical Society of Japan*, 34(3):639–651, 1973. 10.1143/JPSJ.34.639. Citado na página 50.
- [73] T. Moriya and A. Kawabata. Effect of spin fluctuations on itinerant electron ferromagnetism. ii. *Journal of the Physical Society of Japan*, 35(3):669–676, 1973. 10.1143/JPSJ.35.669. Citado na página 50.
- [74] M. J. Rice A. I. Schindler. *s*-electron-paramagnon scattering in dilute pd-ni alloys: Theory and experiment. *Phys. Rev.*, 164:759–764, Dec 1967. Citado na página 51.
- [75] E. Svanidze, L. Liu, B. Frandsen, B. D. White, T. Besara, T. Goko, T. Medina, T. J. S. Munsie, G. M. Luke, D. Zheng, C. Q. Jin, T. Siegrist, M. B. Maple, Y. J. Uemura, and E. Morosan. Non-Fermi Liquid Behavior Close to a Quantum Critical Point in a Ferromagnetic State without Local Moments. *Physical Review X*, 5(1):011026, January 2015. 10.1103/PhysRevX.5.011026. Citado 6 vezes nas páginas 52, 55, 57, 60, 88 e 91.
- [76] E. Svanidze. Doping induced quantum phase transition in the itinerant ferromagnet Sc_3In . Master’s thesis, Rice University. Citado 5 vezes nas páginas 52, 63, 64, 74 e 79.
- [77] P. D. Beale R. K. Pathria. *Statistical Mechanics*, volume 3.ed. Butterworth-Heinemann, Elsevier, Oxford, UK, 2011. Citado na página 53.
- [78] B. T. Matthias, A. M. Clogston, H. J. Williams, E. Corenzwit, and R. C. Sherwood. Ferromagnetism in solid solutions of scandium and indium. *Phys. Rev. Lett.*, 7:7–9, Jul 1961. 10.1103/PhysRevLett.7.7. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 64.
- [79] Y. Masuda J. Takeuchi. Low temperature specific heat of itinerant electron ferromagnet Sc_3In . *Journal of the Physical Society of Japan*, 46(2):468–474, 1979. 10.1143/JPSJ.46.468. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.
- [80] K. Persson. Materials data on Sc_3In (sg:194) by materials project, 2015. Computed materials data using density functional theory calculations. These

- calculations determine the electronic structure of bulk materials by solving approximations to the Schrodinger equation. For more information, see <https://materialsproject.org/docs/calculations>, DOI: 10.17188/1194923. Citado na página 55.
- [81] V. B. Compton and B. T. Matthias. The crystal structure of Sc_3In . *Acta Crystallographica*, 15(1):94, Jan 1962. 10.1107/S0365110X62000237. Citado na página 54.
- [82] W. E. Gardner, T. F. Smith, B. W. Howlett, C. W. Chu, and A. Sweedler. Magnetization measurements and pressure dependence of the curie point of the phase sc_3in . *Phys. Rev.*, 166:577–588, Feb 1968. 10.1103/PhysRev.166.577. Citado 8 vezes nas páginas 54, 55, 56, 57, 58, 62, 74 e 79.
- [83] L. R. Testardi, L. M. Holmes, W. A. Reed, and F. S. L. Hsu. Magnetization, velocity of sound, and specific heat of sc_3in . *Phys. Rev. B*, 6:3365–3370, Nov 1972. 10.1103/PhysRevB.6.3365. Citado 5 vezes nas páginas 55, 56, 62, 82 e 91.
- [84] D. M. Edwards and E. P. Wohlfarth. Magnetic isotherms in the band model of ferromagnetism. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 303(1472):127–137, 1968. 10.1098/rspa.1968.0043. Citado na página 57.
- [85] T. Jeong and Y. Kwon. Magnetism and electronic structure of sc_3in . *J. Korean Phys. Soc.*, 51:629, 2007. Citado na página 59.
- [86] L. B. Valdes. *Resistivity Measurements on Germanium for Transistors*. American Telephone and Telegraph, New York, 1954. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 67.
- [87] A. de Visser P. M. L. C. Estrela, F. R. de Boer. *Non-Fermi Liquid Behaviour in Uranium-Based Heavy-Fermion Compounds*. PhD thesis, Universiteit van Amsterdam. Citado na página 68.
- [88] J. D. Thompson. Lowtemperature pressure variations in a selfclamping pressure cell. *Review of Scientific Instruments*, 55(2):231–234, 1984. 10.1063/1.1137730. Citado na página 69.
- [89] P. W. Bridgman. Explorations toward the limit of utilizable pressures. *Journal of Applied Physics*, 12(6):461–469, 1941. 10.1063/1.1712926. Citado na página 69.
- [90] B Bireckoven and J Wittig. A diamond anvil cell for the investigation of superconductivity under pressures of up to 50 gpa: Pb as a low temperature manometer. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 21(9):841, 1988. Citado na página 69.

- [91] K. Kamishima, R. Note, T. Imakubo, K. Watanabe, H. A. Katori, A. Fujimori, M. Sakai, and K. V. Kamenev. Small ordered magnetic moment in a weak itinerant electron ferromagnet Sc_3In . *Journal of alloys and compounds*, 589:37–41, 3 2014. 10.1016/j.jallcom.2013.11.032. Citado na página 77.
- [92] W. H. Press B. P. Flannery W. T. Vetterling, S. A. Teukolsky. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, New York, 2.ed edition, 1992. Citado na página 77.
- [93] V. A. Sidorov, M. Nicklas, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, Y. Bang, A. V. Balatsky, and J. D. Thompson. Superconductivity and quantum criticality in CeCoIn_5 . *Phys. Rev. Lett.*, 89:157004, Sep 2002. Citado na página 77.
- [94] H. Huhtinen P. Paturi S Granroth M. Svedberg, S. Majumdar. Optimization of $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ thin films and observation of coexisting spin-glass and ferromagnetic phases at low temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(38):386005, 2011. Citado na página 81.
- [95] Anthony Arrott. Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms. *Phys. Rev.*, 108:1394–1396, Dec 1957. Citado na página 85.
- [96] I. Yeung, R. M. Roshko, and G. Williams. Arrott-plot criterion for ferromagnetism in disordered systems. *Phys. Rev. B*, 34:3456–3457, Sep 1986. Citado na página 85.
- [97] E. Svanidze and E. Morosan. Cluster-glass behavior induced by local moment doping in the itinerant ferromagnet $\text{Sc}_{3.1}\text{In}$. *Phys. Rev. B*, 88:064412, Aug 2013. Citado na página 91.

Anexos

ANEXO A – Janis Cryocooler

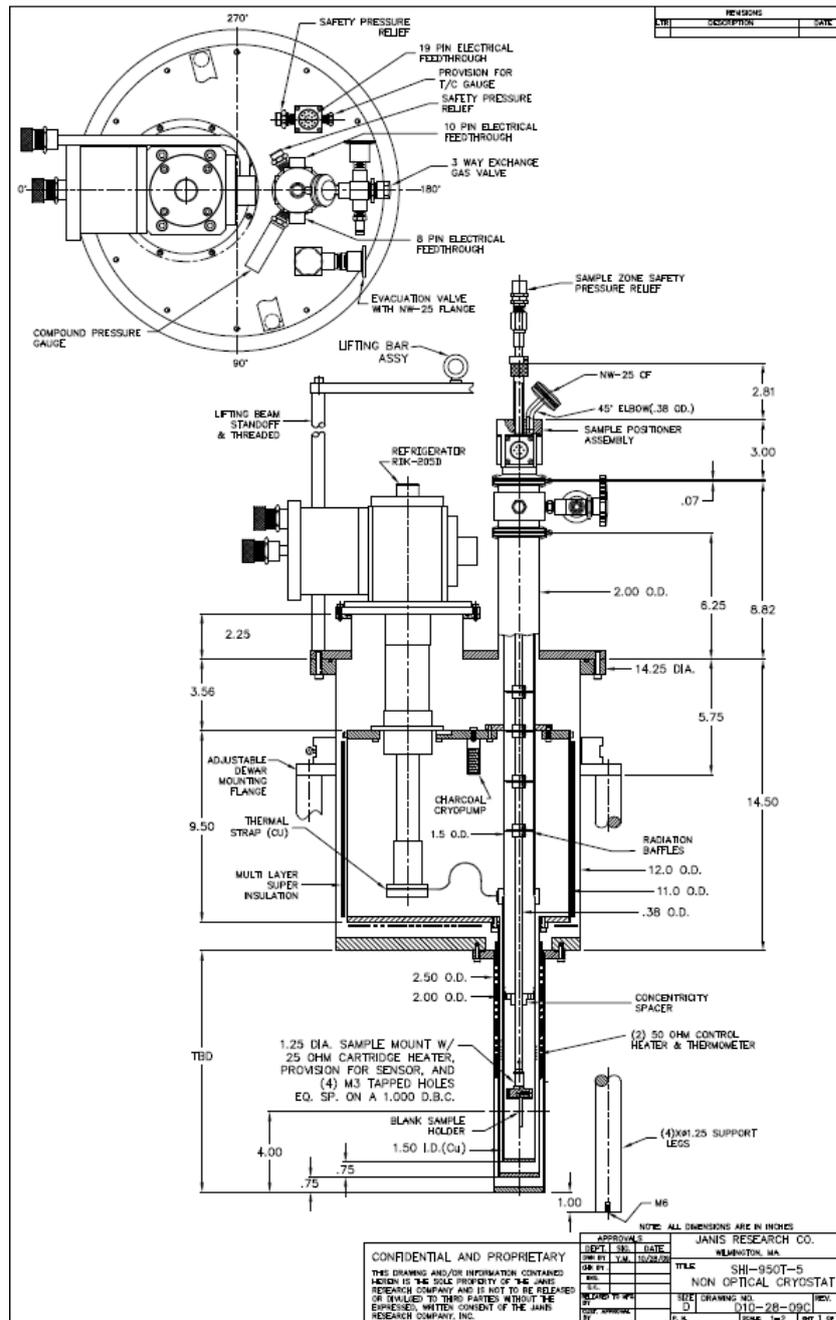


Figura 64 – Representação esquemática do Criostato Janis com detalhes técnicos.