

Mylena Pinto Nascimento

**Excitações de mágnons e comportamento
crítico quântico do composto férmion pesado
ferromagnético $U_4Ru_7Ge_6$**

Brasil

2019, Março

Mylena Pinto Nascimento

**Excitações de mágnons e comportamento crítico quântico
do composto férmion pesado ferromagnético $U_4Ru_7Ge_6$**

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 Doutor em Física.

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Orientadora: Profa. Dra. Magda Bittencourt Fontes
Co-orientador: Prof. Dr. Mucio Amado Continentino

Brasil

2019, Março

Mylena Pinto Nascimento

Excitações de mágnons e comportamento crítico quântico do composto férmion pesado ferromagnético $U_4Ru_7Ge_6$ / Mylena Pinto Nascimento. – Brasil, 2019, Março-

271 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Magda Bittencourt Fontes

Dissertação (Doutorado) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, 2019, Março.

1. Férmions pesados ferromagnéticos. 2. Ondas de spin. I. Mylena Pinto Nascimento. II. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. III. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Excitações de mágnons no composto férmion pesado $U_4Ru_7Ge_6$

CDU 02:141:005.7



“EXCITAÇÕES DE MÁGNONS E COMPORTAMENTO CRÍTICO
QUÂNTICO DO COMPOSTO FÉRMION PESADO FERROMAGNÉTICO
U₄Ru₇Ge₆”

MYLENA PINTO NASCIMENTO

Tese de Doutorado em Física apresentada no
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do
Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação.
Fazendo parte da banca examinadora os
seguintes professores:

Magda Bittencourt Fontes

Magda Bittencourt Fontes – Presidente/Orientador/CBPF

Mucio Amado Continentino

Mucio Amado Continentino – Coorientador/CBPF

Paulo Pureur Neto

Paulo Pureur Neto

Renato Bastos Guimarães

Renato Bastos Guimarães

Alberto Passos Guimarães Filho

Alberto Passos Guimarães Filho

Sebastião Alves Dias

Sebastião Alves Dias

Rio de Janeiro, 26 de março de 2019.

Aquele que fica de joelhos diante de Deus fica de pé diante de qualquer coisa.

(Autor desconhecido)

Porquanto ainda que a figueira não floresça, nem haja fruto na vide; o produto da oliveira minta, e os campos não produzam mantimento; as ovelhas da malhada sejam arrebatadas, e nos currais não haja vacas, todavia, eu me alegrarei no Senhor, exultarei no Deus da minha salvação.

(Habacuque 3:17-18)

*Dedicado a meus pais, Leocádio e Miriam, minha irmã, Magaly, e meus saudosos tios
Paulinho e José Ailton.*

Agradecimentos

Os agradecimentos principais são direcionados:

A Deus, o Senhor de minha vida, o Altíssimo, aquele que deu-me salvação através do sangue do Seu Filho Unigênito, Jesus, o Messias de Israel. Sem o meu Deus, eu nada seria.

A minha família, que é o meu chão: meu pai (Leocádio), minha mãe (Miriam) e minha irmã (Magaly). Obrigada por sempre estarem presentes em minha vida, mesmo quando estou longe! Tudo fica mais fácil quando estou com vocês!

A Profa. Magda Fontes pela dedicada orientação, aprendizado e apoio em todos os momentos, principalmente, nos mais difíceis.

A Prof. Mucio Continentino pela dedicada orientação e paciência em ensinar durante as discussões dos resultados.

A Profa. Elisa Baggio-Saitovitch pelas facilidades experimentais utilizadas neste trabalho e pela ajuda nos momentos difíceis.

Aos professores do CBPF pelos conhecimentos transmitidos nas matérias.

A Prof. Renato Guimarães, da UFF, pela ajuda e orientação nas medições de difração de raio X.

A Profa. Ada López, da UERJ, e a Ana de Léo por toda ajuda no refinamento de Rietveld e pela amizade.

A Profa. Tahiana Hermenegildo, da UFPE, por toda a ajuda e ensinamento na discussão dos resultados de microscopia ótica metalográfica.

A Prof. Vladimír Sechovský e Michal Vališka, da Charles University, por terem enviado seus dados experimentais, para completar a discussão dos resultados deste trabalho.

Aos meus colegas de grupo, em especial, Prof. Julio Larrea, Prof. Carsten, Profa. Danielle, Jaime, Valentina, Isabel, Marcos e Liu, pela ajuda nos experimentos, discussão dos resultados e pela amizade. Quero deixar também um agradecimento a Isabel e Francisco Dinola pela amizade e ajuda na minha chegada ao Rio.

Aos meus amigos do CBPF, em especial, a Carol e Bruno pela amizade de longa data e por todo apoio na minha chegada ao Rio; a Gabriela e Astrid pela forte amizade e apoio em todos os momentos alegres e tristes (O que seria de mim sem vocês?!); a Ivana, Erick, Felipe e Wallace que, junto com Gabriela, formamos a Nação 401 (Só os fortes entenderão!); a Cilene por toda ajuda e orientação nas análises de microscopia.

Aos secretários do CBPF, Viviane, Ronaldo, Bete e Ricardo, os funcionários da biblioteca, da Oficina Mecânica (em especial, a Seu Walmir pelo dedicado trabalho e amizade) e os servidores que mantêm os laboratórios funcionando. Um agradecimento muito especial aos meus amigos e funcionários da Criogenia: Anderson, Carlos, Seu Henrique, Ivanildo e José por toda ajuda dada e amizade cultivada. Quero deixar um agradecimento todo especial a Seu Rogério, dos serviços gerais, pelo zelo em seu trabalho, pelo café, pela amizade e por momentos de muita descontração. Também quero deixar um agradecimento especial a Mariana Giffoni pelos conhecimentos fornecidos no LPMA - Laboratório de Preparação de Materiais Avançados.

Aos meus amigos do DF-UFPE pelo incentivo a minha vinda ao Rio e pela forte amizade.

Aos meus amigos da igreja que sempre estiveram nos momentos mais difíceis e alegres durante o meu tempo no Rio. Agradeço muito pelas orações.

Resumo

Este trabalho apresenta um extenso estudo do composto férmion pesado ferromagnético $U_4Ru_7Ge_6$. Medidas de resistividade elétrica, calor específico e propriedades magnéticas mostram que tal composto ordena ferromagneticamente a pressão ambiente a $T_C = 6,8 \pm 0,3$ K. O comportamento magnético a baixa temperatura desse ferromagneto macio é dominado pela excitação dos modos de ondas de spin sem *gap*. Os resultados nas propriedades de transporte sob pressão de até 24,92 kbar sugerem que o $U_4Ru_7Ge_6$ tem um ponto crítico quântico ferromagnético putativo (FQCP) em $P_c \approx 17 \pm 0,2$ kbar. Na fase ordenada, os mágnons ferromagnéticos espalham os elétrons de condução e dão origem a uma dependência da temperatura da energia bem definida na resistividade. O coeficiente desse termo está relacionado com a rigidez da onda de spin e as medidas da resistividade de temperatura muito baixa permitem acompanhar o comportamento dessa quantidade à medida que o FQCP é abordado. Foi descoberto que a rigidez da onda de spin diminui com o aumento da pressão, implicando que a transição para o estado líquido não magnético de Fermi é impulsionada pelo amolecimento dos mágnons. O comportamento crítico quântico observado da rigidez magnética é consistente com a influência da desordem em nosso sistema. Na criticalidade quântica ($P = P_c \approx 17 \pm 0,2$ kbar), a resistividade mostra o comportamento esperado para um sistema metálico itinerante próximo a um FQCP.

Palavras-chaves: ondas de spin, mágnons ferromagnéticos, ferromagnetismo itinerante, férmions pesados, QCP, $U_4Ru_7Ge_6$.

Abstract

This thesis presents an extensive study of the ferromagnetic heavy fermion compound $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$. Measurements of electrical resistivity, specific heat and magnetic properties show that such a compound orders ferromagnetically at ambient pressure at $T_C = 6.8 \pm 0.3$ K. The low temperature magnetic behavior of this soft ferromagnet is dominated by the excitation of gapless spin-wave modes. The results on the transport properties under pressures up to 24.92 kbar suggest that $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ has a putative ferromagnetic quantum critical point (FQCP) at $P_c \approx 17 \pm 0.2$ kbar. In the ordered phase, ferromagnetic magnons scatter the conduction electrons and give rise to a well defined power law temperature dependence in the resistivity. The coefficient of this term is related to the spin-wave stiffness and measurements of the very low temperature resistivity allow to accompany the behavior of this quantity as the FQCP is approached. It was found that the spin-wave stiffness decreases with increasing pressure implying that the transition to the non-magnetic Fermi liquid state is driven by the softening of the magnons. The observed quantum critical behavior of the magnetic stiffness is consistent with the influence of disorder in system. At quantum criticality ($P = P_c \approx 17 \pm 0.2$ kbar), the resistivity shows the behavior expected for an itinerant metallic system near a FQCP.

Key words: Spin-wave, ferromagnetic magnons, itinerant ferromagnetism, heavy fermions, QCP, $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$.

Lista de ilustrações

Figura 2.1	–Diagrama de fase típica. Os valores T e p determinam os parâmetros de controle da fase de um sistema. C e TP denotam o ponto crítico e ponto triplo respectivamente.	5
Figura 2.2	–Singularidades nas quantidades físicas nos pontos de transição de fase clássica. Sendo T a temperatura, o seu valor no ponto de transição é chamado <i>temperatura crítica</i> . S é a entropia e C é o calor específico. Enquanto (a) e (b) são transições de primeira ordem, (c) e (d) são de segunda ordem.	6
Figura 2.3	–Classificação das transições de fase clássicas quanto ao parâmetro de ordem: (a) descontínua ou de primeira ordem, caracterizada com a presença de calor latente; (b) contínua ou de segunda ordem, definida com a ausência de calor latente.	7
Figura 2.4	–Classificação das transições de fase a $T = 0$: (a) descontínua ou de primeira ordem, onde $\Delta S \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$ resulta na divergência de $dT/d\Gamma$ na relação Clausius–Clapeyron; (b) contínua ou de segunda ordem, onde flutuações quânticas conduzem a transição de fase.	8
Figura 2.5	–Diagrama esquemático do alinhamento dos momentos magnéticos dos materiais paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético e ferri-magnético. O alinhamento dos momentos magnéticos ocorre abaixo de uma temperatura crítica, graças à quebra de simetria.	9
Figura 2.6	–(a) Diagrama de fase de um material magnético colocado em um campo magnético externo h : (b) transição de primeira ordem; (c) transição de segunda ordem. As setas pontilhadas marcadas (b) e (c) no painel (a) correspondem a mudanças nos parâmetros mostrados nos painéis (b) e (c), respectivamente.	10
Figura 2.7	–Solução gráfica da Equação (2.14). O lado esquerdo da equação tem solução trivial $M = 0$, enquanto soluções não triviais existem para $T < \lambda C$, no qual a constante de Curie, C , é definida pela Equação (2.16).	13
Figura 2.8	–Variação da magnetização espontânea e do inverso da suscetibilidade com a temperatura de um ferromagneto ideal conforme a aproximação de campo médio.	14

Figura 2.9	–(a) Densidade de estados não magnética dividida em duas subbandas para as duas direções de spin: $n = n^+ + n^-$, sendo n^+ e n^- os números de ocupação para spin- \uparrow e spin- \downarrow respectivamente e $\frac{n}{2} = \int_0^{\varepsilon_F} N(\varepsilon)d\varepsilon$. (b), (c) Densidade de estados desdobradas em virtude do campo molecular H_m . ε^+ e ε^- são as energias de Fermi deslocadas para spin- \uparrow e spin- \downarrow na devida ordem. A diferença entre essas energias $\Delta E = \varepsilon^+ + \varepsilon^-$ é chamada <i>energia de campo molecular</i> ou <i>energia de desdobramento de banda</i>	15
Figura 2.10	–Dependência da energia livre de Landau com a magnetização para valores decrescente de a_2 : (a) $a_2 > 0$, (b) $a_2 = 0$, (c) $a_2 \lesssim 0$, (d) $a_2 < 0$	19
Figura 2.11	–Gráfico de Arrott: Observa-se que a isoterma que passa na origem corresponde à temperatura crítica, uma vez que a temperatura reduzida $t \equiv (T - T_C)/T_C$ é nula.	20
Figura 2.12	–Diagrama de fase de uma transição de fase quântica de segunda ordem em função de um parâmetro de controle não térmico r . A linha sólida limita as fases ordenada e desordenada e decai obedecendo à lei de potência $T_c \sim r - r_c ^\psi$, na qual o expoente ψ é o <i>expoente crítico de mudança</i> . A vizinhança dessa tem comportamento crítico clássico. As linhas pontilhadas, dadas por $T \sim r - r_c ^{\nu z}$, limitam a regime crítico quântico.	24
Figura 2.13	–Diagrama de fase do modelo de Hertz-Millis. O regime de líquido de Fermi está identificado como I , sendo limitado pela temperatura característica T^* . O regime quântico crítico corresponde às regiões II e III no diagrama, enquanto o regime crítico clássico não Gaussiano é a região IV . A fase magneticamente ordenada é o regime identificado como V	27
Figura 2.14	–(a) Gráfico \mathfrak{h} vs. \mathfrak{m} para o ferromagneto isolante CrBr_3 , usando sete isotermas supercríticas ($T > T_c$) e onze subcríticas ($T < T_c$) que recaem em duas isotermas distintas acima e abaixo de T_c . (b) Gráfico \mathfrak{m}^2 vs. $\mathfrak{h}/\mathfrak{m}$ para o ferromagneto metálico Ni, onde observa-se que cinco isotermas supercríticas e cinco subcríticas recaem respectivamente em duas isotermas distintas acima e abaixo de $T_c = 627,4K$. Em ambos os gráficos, $\sigma \equiv M/M_0$	34
Figura 2.15	–Diagrama de fase mostrando linhas de “ <i>crossover</i> ” a $T \sim r - r_c ^{\nu z}$	38

Figura 2.16	(a) Ilustração esquemática da perturbação devido à adição de um estado acima do nível de Fermi a um sistema de estados não interagentes dentro da esfera de Fermi. (b) Função de distribuição de momento de partículas na superfície de Fermi (designado por σ), $n_{\mathbf{k}\sigma}$, em $T = 0$, para uma direção de spin em sistema de Fermi translacionalmente invariante com interações (linha cheia) e sem interações (linha pontilhada).	43
Figura 2.17	Diagrama de fase de uma transição de fase quântica em função da pressão (ou de outro parâmetro de controle externo qualquer).	48
Figura 2.18	(a) Excitação de inversão local de um único spin em uma cadeia ferromagnética. O estado resultante não é um auto-estado do Hamiltoniano de Heisenberg. (b) Se a excitação de spin invertido é distribuída para os demais spins da cadeia ferromagnética, uma excitação de menor energia é criada. Uma onda de spin é o análogo dessa situação com uma excitação de inversão de spins da rede completamente “deslocalizado”. Tal estado resultante é um auto-estado do Hamiltoniano de Heisenberg.	51
Figura 2.19	Imagem semi-clássica de um spin local depois da excitação de estado de um mágnon. A precessão ocorre em torno do eixo z , o eixo de direção da orientação ferromagnética.	52
Figura 2.20	Ilustrações esquemáticas de uma onda de spin em um sistema ferromagnético: vistas (a) frontal e (b) superior.	53
Figura 2.21	Curvas de dispersão de mágnons.	54
Figura 2.22	Ilustração semi-clássica de uma onda de spin.	56
Figura 2.23	Magnetização espontânea relativa em função da temperatura reduzida de um ferromagneto. A baixas temperaturas, o comportamento segue a lei $T^{3/2}$ de Bloch, usando o modelo de onda de spin. Próximo da temperatura crítica, a magnetização é proporcional a $(T_C - T)^\beta$, onde T_C é a temperatura de Curie e β é o expoente crítico para a magnetização.	61
Figura 2.24	(a) Representação esquemática da excitação de Stoner: Um elétron é excitado de um estado de spin majoritário ocupado, área rachurada, para um estado de spin minoritário vazio. (b) Gráfico da energia de excitação em função do vetor de onda de uma excitação de Stoner: As setas tracejadas e pontilhadas correspondem às energias mínimas para transições de inversão de spin de conservação e de não conservação de momento.	63
Figura 2.25	Diagrama esquemático das energias de excitações em um sistema ferromagnético. As excitações de Stoner são permitidas para todos os valores de energia identificados na região hachurada, limitada pelas duas linhas retas. A linha da parábola revela que as excitações da onda de spin se ampliam e enfraquecem à medida que cruzam na faixa de Stoner.	63

Figura 2.26	Resistividade magnética de alto campo calculada para diferentes temperaturas, de 50 a 450 K. No detalhe da inserção, a magnetoresistência teórica de muito alto campo magnético, exibindo o campo de saturação do amortecimento de mágnon com os parâmetros do ferro.	69
Figura 2.27	Coefficiente eletrônico do calor específico, γ , em função dos valores de baixa temperatura da suscetibilidade magnética, $\chi \rightarrow 0$, de alguns intermetálicos férmions pesados. A linha reta representa $R_W = 1$	73
Figura 2.28	Gráficos em função da temperatura de diversos metais de elétrons pesados: (a) resistividade elétrica; (b) suscetibilidade magnética; (c) calor específico.	75
Figura 2.29	Densidade de estados na energia de Fermi. (a) Em $T \gg T^*$, a densidade de estados dos elétrons de condução. O nível de energia dos elétrons f está indicado por uma linha com um símbolo de spin. (b) Em $T \ll T^*$, uma banda estreita das quasipartículas pesadas é formada pelos elétrons f	76
Figura 2.30	Dependência do coeficiente de espalhamento da resistividade, A , com o coeficiente eletrônico do calor específico, γ , para alguns intermetálicos férmions pesados. A linha reta reflete a relação de Kadowaki–Woods: $A \propto \gamma^2$	77
Figura 2.31	Comportamento das propriedades de transporte em função da temperatura do composto CeAuSb ₂ em pressão ambiente: (a) resistividade elétrica; (b) calor específico. A seta marca a anomalia de uma transição antiferromagnética na curva da resistividade em $T_N = 6,8$ K; já no calor específico, essa anomalia é observada em $T_N = 6,6$ K. Essa pequena diferença se deve à técnica de medição do calor específico adotada pelos autores que resulta em um desvio da temperatura do calor fornecido à amostra.	78
Figura 2.32	Dependência com a temperatura: (a) da resistividade elétrica do YbNi ₄ P ₂ (Segundo os autores, a transição de fase ferromagnética ocorre em $T_C = 0,17$ K e, abaixo desse valor, a resistividade apresenta um comportamento de uma lei de potência T^n , onde $n_{\perp} = 2,9$ e $n_{\parallel} = 2,5$, provavelmente, por causa de espalhamento de mágnons ferromagnéticos.); (b) do calor específico do YbNi ₂ (Aqui, o composto tem uma ordem ferromagnética abaixo de $T_C = 10,5$ K. Os gráficos do detalhe inserido mostram a região da transição e a curva de C/T vs. T).	79
Figura 2.33	Coefficiente do calor específico em função da temperatura para o UBe ₁₃ entre 0,15 e 7 K. A curva de linha sólida é um ajuste usando a teoria BCS para o estado supercondutor.	80

Figura 2.34 –Diagrama de fase T vs. P revelando uma fase supercondutora na vizinhança do QCP. Essa nova fase é encontrada em alguns intermetálicos férmions pesados itinerantes.	81
Figura 2.35 –Diagrama de Doniach, mostrando o regime antiferromagnético ($T_K \ll T_{RKKY}$) e o regime de férmions pesados ($T_K \gg T_{RKKY}$). A transição entre os dois regimes é um ponto crítico quântico.	83
Figura 2.36 –Diagrama de fase do modelo de Griffiths para sistemas férmions pesados, no qual δ representa o parâmetro de controle.	84
Figura 2.37 –Comportamento do composto $Y_{0,8}U_{0,2}Pd_3$ com a temperatura: (a) curva da resistividade elétrica, onde é observada uma variação linear a partir do zero de temperatura ao invés do T^2 , esperado para os líquidos de Fermi; (b) curva do coeficiente do calor específico, mostrando uma fraca divergência em temperaturas muito baixas.	86
Figura 2.38 –Curvas da suscetibilidade magnética, corrigida para uma impureza magnética, em função da temperatura dos compostos $Y_{0,8}U_{0,2}Pd_3$ e $Y_{0,9}U_{0,1}Pd_3$. 87	
Figura 2.39 –Desvio quadrado médio do deslocamento de Knight em função da temperatura, dada por $\partial K/K \propto \partial \chi(T)/\chi$, para o composto UCu_4Pd . A linha cheia é o ajuste, ao passo que os diamantes são os dados experimentais.	88
Figura 3.1 –Diagrama de Hill para diversos compostos de urânio: na vertical, temperaturas de transição de ordenamento magnético e supercondutora; na horizontal, espaçamento interatômico dos urânios mais próximos. Vê-se que a região I corresponde àqueles compostos que possuem estado fundamental não magnético, abaixo de um limiar de 3,4 Å; enquanto os compostos magnéticos estão situados na região II.	91
Figura 3.2 –Estrutura cristalográfica dos compostos UTX: (a) tipo $ZrNiAl$ e (b) tipo $TiNiSi$. Em ambos os casos, apenas os átomos de urânio são mostrados. As linhas que ligam cada átomo de urânio, formando “charutos”, representam as distâncias dos vizinhos mais próximos U-U, que são tipicamente 3,6 Å. As setas e planos hachurados mostram as direção ou planos fáceis magnéticas. Estes são, normalmente, perpendiculares aos vetores dos vizinhos mais próximos. Em (b), apenas metade da célula unitária, ao longo do eixo a , é mostrada.	94
Figura 3.3 –Estrutura cristalográfica dos compostos U_2T_2X : (a) vista esquemática, mostrando as distâncias mais curta U-U, d_{\perp} , ao longo da direção c e (b) projetado em direção a um plano perpendicular ao eixo c , mostrando as distâncias mais próximas U-U, d_{\parallel} , no plano basal.	95

Figura 3.4 –Desenhos esquemáticos de tipos de estruturas cristalinas adotados para os compostos UT_2X_2 ($X = Si, Ge, Sn, Ga$)($X = Si, Ge, Sn, Ga$): (a) tipo $ThCr_2Si_2$; (b) tipo $CaBe_2Ge_2$	96
Figura 3.5 –(a) Estrutura cristalina do $U_4Re_7Si_6$. Os círculos cinzas, pretos e brancos representam os átomos de urânio (escondido no cuboctaedro), rutenio e silício, respectivamente. Aqui, estão enfatizados o padrão de condensação do octaedro $Re1@Si_6$ e do cuboctaedro $U@Re_2Si_6$. (b) Corte de uma célula unitária $A_4T_7X_6$	97
Figura 3.6 –Dependência da resistividade elétrica com a temperatura: (a) dos compostos policristalinos $U_4T_7Ge_6$ ($T = Os, Ru$) (b) e do monocristalino $U_4Ru_7Ge_6$ (A inserção mostra o gráfico $(d\rho/dT)$, revelando $T_C = 6,8$ K.)	98
Figura 3.7 –Diagrama de Doniach mostrando a competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY para o sistema. Nota-se que à medida que a dopagem de Os no sistema $U_4(Ru_{1-x}Os_x)_7Ge_6$ aumenta, o efeito Kondo é favorecido, o que suprime o ordenamento ferromagnético.	99
Figura 3.8 –Gráfico Arrott do material policristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$, produzindo $T_C = 12$ K.	100
Figura 3.9 –Dependência do calor específico com a temperatura do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$. A linha é um ajuste do modelo de Debye, onde foram encontrados $\gamma_{el} = 32,4$ mJ/mol $\cdot U \cdot K^2$ e $\Theta_D = 276$ K. O detalhe na inserção é a curva das contribuições eletrônica e magnética combinadas.	100
Figura 3.10 –(a) Gráfico M vs. H de duas amostras policristalinas do composto $U_4Ru_7Ge_6$. (b) Inverso da magnetização em função da temperatura do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ (O detalhe na inserção é a componente em fase da susceptibilidade ac .)	101
Figura 3.11 –Inverso da susceptibilidade dc em função da temperatura do sistema germanídeo policristalino $U_4T_7Ge_6$ ($T = Os, Ru$). A curva inferior corresponde ao composto $U_4Ru_7Ge_6$	102
Figura 3.12 –Dependência da resistividade elétrica com a temperatura sob pressão do material policristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$: (a) a resistividade a temperatura ambiente cai gradualmente à medida que a pressão aumenta, mas uma queda drástica é observada a partir de 4 GPa; (b) região de baixa temperatura mostrando a diminuição da temperatura de Curie com a pressão.	105

Figura 3.13	(a) Diagrama de fase P - T do composto policristalino $U_4Ru_7Ge_6$, onde observa-se que a pressão crítica é estimada para ser $P_C = 2,6$ GPa. (b) Coeficiente A de espalhamento elétron-elétron em função da temperatura, mostrando o estado de líquido de Fermi. (c) Resistividade residual ρ_0 em função da temperatura. (d) Dependência do expoente n da lei de potência $\rho \sim T^n$ com a temperatura.	106
Figura 3.14	(a) Dependência T^2 de $\rho - \rho_0$ para diferentes pressões (b) e dependência $T^{5/3}$ de ρ para 2,36 GPa do material policristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$	107
Figura 3.15	Dependência de temperatura da resistividade elétrica do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ medida para corrente ao longo das direções cristalográficas [111] e [001].	107
Figura 3.16	Inverso da suscetibilidade em função da temperatura do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ em um campo magnético de 1 T aplicado ao longo das direções cristalográficas [111] e [001]. A curva cheia representa o ajuste com a lei de Curie-Weiss modificada.	108
Figura 3.17	(a) Gráficos Arrott para o material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ em um campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [001]. (b) Gráficos de Arrott-Noakes refletindo a equações de estados (com $\beta = 0,31 \pm 0,03$ e $\gamma = 0,81 \pm 0,04$) para o material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ no campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [001].	109
Figura 3.18	Dependência de campo magnético das isotermas de momento magnético do monocristal do composto $U_4Ru_7Ge_6$ a 1,9 K para o campo magnético aplicado ao longo das direções (111) e (001). A inserção mostra um detalhe de baixo campo.	110
Figura 3.19	(a) Dependência de temperatura do momento magnético do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ medido em um campo magnético de 10 mT (no regime ZFC) aplicado ao longo das direções cristalográficas [111] e [001] (b) e dependência de temperatura da suscetibilidade magnética ac no campo aplicado ao longo da direção [111]. O detalhe na inserção do painel superior mostra a dependência de campo da magnetização a 9 K.	111
Figura 3.20	Expansão térmica linear do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ ao longo das direções cristalográficas [001] e [111] a campo magnético nulo.	112

Figura 3.21	–Expansão térmica linear relativa do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ ao longo das direções $[001]$ e $[100]$ (denotado como $\lambda_{S[001]}$ e $\lambda_{S[100]}$ no eixo à esquerda) em um campo magnético aplicado de 30 mT ao longo de $[001]$ e expansão de volume térmico correspondente (denotado como ω_S no eixo direito). As temperaturas são de 6,2 K a T_C	113
Figura 3.22	–Gráfico C/T vs. T do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$. No detalhe da inserção, o gráfico C/T vs. T^2	114
Figura 3.23	–(a) Estrutura do sistema $U_4Ru_7Ge_6$ juntamente com os momentos magnéticos a partir dos cálculos teóricos, conforme explica o texto. As setas para os momentos magnéticos estão em escala relativa adequada, mas em unidades arbitrárias. Os íons U1 são azuis, U2 são verdes, Ru1 e Ru2 são cinzas e Ge são amarelos. As distâncias mais curtas U(1,2) – Ru1 estão marcada por cilindros cinzas. (b) Orientação mútua da célula unitária $Im\bar{3}m$ cúbico e a romboédrica $R\bar{3}m$ nos eixos hexagonais. Os sítios U1 são em vermelho, U2 são verdes, Ru1 e Ru2 são cinzas e Ge são amarelos.	115
Figura 3.24	–(a) Seção indicada na representação de grupo de espaço $R\bar{3}m$ que é perpendicular ao eixo $[001]_{\text{hex}}$ e (b) mapa de densidade de magnetização pelo método de entropia máxima (MAXENT) medido em 9 T e a 1,9 K no material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$. As linhas de contorno estão em $0,004\mu_B \text{ \AA}$	116
Figura 3.25	–(a) NSP PDOS não magnético e (b) sítio de polarização por spin (SP) e DOS projetado por spin para o sistema $U_4Ru_7Ge_6$	117
Figura 4.1	–Difratômetro Bruker D8 Advance II, do LDRX –Laboratório Regional de Difração de Raios X, Instituto de Física da UFF– Universidade Federal Fluminenes.	120
Figura 4.2	–Esquema geométrico do método Bragg-Brentano para medidas de difração em pó de raios X . R_G é o raio do círculo do difratômetro e R_F é raio do círculo de focagem, que contém o foco dos raios X e a fenda receptora do detector.	120
Figura 4.3	–Microscópio eletrônico de varredura (MEV) analítico de baixo vácuo JEOL, modelo JSM-6490LV, do LabNano – Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia, CBPF.	121

Figura 4.4	–(a) Solução metalográfica reveladora a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50% (20 g de FeCl_3 /50 mL de HCl /50 mL de H_2O) preparada para o ataque químico da amostra com o objetivo de revelar grãos de germânio. (b) Amostra mergulhada na solução metalográfica em ebulição por cerca de três minutos. (c) Amostra retirada da solução metalográfica após três minutos de ataque químico.	122
Figura 4.5	–Pedaço da amostra de $\text{U:Ru:Ge} = 1:2:2$ usado para as análises microestrutural no MEV-FEG e metalográfica no microscópio ótico (a) antes e (b) depois do ataque químico em solução metalográfica reveladora: 50 mL de H_2O , 50 mL de HCl e 20 g de FeCl_3 . Em (a), observa-se o resultado final do processo de polimento. Após o ataque químico, a amostra, que antes era brilhante e de cor prateada, apresentou um aspecto opaco e escurecido.	123
Figura 4.6	–Microscópio ótico metalográfico universal trinocular, marca Zeiss, modelo Axioplan.	124
Figura 4.7	–Pedaço da amostra de $\text{U:Ru:Ge} = 1:2:2$ durante a análise metalográfica no microscópio ótico universal de luz transmitida (a) antes e (b) depois do ataque químico em solução metalográfica reveladora: 50 mL de H_2O , 50 mL de HCl e 20 g de FeCl_3 . Aqui, observa-se que a amostra bem acomodada na massa de modelar e rente às objetivas.	124
Figura 4.8	–Microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) de alta resolução JEOL, modelo JSM-7100F, do LabNano – Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia, CBPF.	125
Figura 4.9	–PPMS Dynacool, Quantum Design.	126
Figura 4.10	–Diagrama esquemático do calorímetro do método de relaxação térmica com a amostra. Verifica-se que a capacidade calorífica total, C_{total} , envolve as capacidades caloríficas da amostra e da plataforma. O banho térmico corresponde ao corpo do calorímetro.	127
Figura 4.11	–Calorímetro da Quantum Design projetada conforme o método de relaxação térmica, também denominado <i>puck</i> . No detalhe, a plataforma que acomoda a amostra: 1. plataforma de safira, 2. fios condutores de Au-Pd, 3. contatos de ouro, 4. termômetro, 5. aquecedor (<i>heater</i>). A foto também mostra o protetor de radiação térmica.	127
Figura 4.12	–Preparação para as medidas de calor específico à pressão constante em função da temperatura: (a) visualização do <i>puck</i> , da graxa de vácuo Apiezon N e da estação de montagem da amostra; (b) preparação para as medidas da <i>addenda</i> do conjunto <i>puck</i> + graxa de vácuo Apiezon N. Em (c), observa-se a disposição da amostra montada no <i>puck</i>	128
Figura 4.13	–Diagrama esquemático do método de amostra vibrante.	129

Figura 4.14	–PPMS Dynacool, Quantum Design, com módulo VSM (<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>).	129
Figura 4.15	–Sistema de medida ADR (<i>Adiabatic Demagnetisation Refrigerator</i>), do Laboratório de Resistividade, que alcança temperaturas até 50 mK, onde medidas de resistividade em pressão ambiente e sob pressão hidrostáticas foram realizadas.	131
Figura 4.16	–Porta-amostra do ADR para medidas em pressão ambiente: (a) Disposição de três pedaços da amostra instalados; (b) detalhe de um dos pedaços da amostra.	131
Figura 4.17	–Célula de pressão tipo “clamp” de 25 kBar: (a) Célula montada: 1 e 2 são os parafusos que fecham o corpo principal 3; (b) célula desmontada: parafusos e corpo principal; (c) e (d) detalhes do interior do corpo central; (e) e (f) detalhes dos parafusos: vê-se o detalhe da pastilha móvel de MP35N no parafuso 1, usada para aplicar pressão.	133
Figura 4.18	–Peças e ferramentas usadas para a montagem da célula de pressão tipo “clamp” de 25 kBar: (a) A: rolha-suporte para o porta-amostra, feita de MP35N; B e C: pistões de carbeto de tungstênio (WC), onde o primeiro é usado como um instrumento para aplicar pressão na prensa hidráulica e o segundo é montado dentro da célula para, também, aplicar pressão; D: anel de CuBe que é encaixado na parte inferior do copo de teflon e que serve para dar apoio ao pistão C; E: copo de teflon; F: instrumento usado para colocar o copo de teflon e anel D dentro do corpo principal da célula; (b) porta-amostra, mostrando a manganina usada como manômetro em temperatura ambiente (No detalhe esquerdo, a montagem do processo de enrolamento do fio de manganina no porta-amostra. Já o detalhe direito mostra um desenho em cavaleira do porta-amostra sem a manganina.); (c) e (d) detalhes da rolha-suporte para o porta-amostra, mostrando os anéis de CuBe, G e H, usados para vedar o copo de teflon (O anel H possui uma angulação no lado voltado para a extremidade da rolha-suporte com a finalidade de fechar o copo de teflon, para evitar vazamento do fluido inerte. O orifício mostrado em (d) é destinado à passagem dos fios elétricos.); (e) rolha-suporte mostrando os fios elétricos e a vedação do orifício por Stycast 2850FT (No detalhe, a montagem do porta-amostra na rolha-suporte.); (f) rolha-suporte A com porta-amostra montado (O porta-amostra se encontra dentro do copo de teflon E.); (g) porta-amostra preso à rolha-suporte, mostrando as amostras para medição da resistividade sob pressão; (h) detalhe para mostrar a instalação da fita de chumbo de alta pureza, usado como manômetro a baixas temperaturas.	135

Figura 4.19	–(a) Diagrama esquemático da montagem da célula de pressão tipo “clamp” de 25 kbar. Observe que o pistão B da Figura 4.12a não faz parte da célula; é, apenas, um instrumento usado para aplicação de pressão na prensa hidráulica, sendo encaixado no orifício do parafuso 1, mostrado na Figura 4.11b. (b) Perspectiva isométrica da célula montada. (c) Perspectiva isométrica do corte longitudinal da célula montada em (b), mostrando seu interior. Observe que a região prateada é o material em MP35N, onde o copo de teflon com o fluido inerte fica acomodado.	136
Figura 4.20	–Prensa hidráulica adaptada para a aplicação de pressão na célula.	136
Figura 4.21	–Comportamento da temperatura crítica de transição supercondutora, T_c , do chumbo em função da pressão aplicada. A linha sólida é o ajuste polinomial dos dados experimentais: $T_c = 7,2 - 0,03472P + 0,00005P^2$	137
Figura 4.22	–Detalhe do interior da câmara de amostra da família de equipamentos PPMS, Quantum Design.	138
Figura 4.23	– <i>Puck</i> de resistividade <i>ac</i> tradicional da Quantum Design.	138
Figura 5.1	–Resultado do refinamento de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2. Os dados experimentalmente observados são os círculos em preto e o padrão calculado é a linha sólida em vermelho. As posições de Bragg permitidas estão representadas em linhas sólidas verticais, onde cada nível corresponde a cada uma das fases encontradas: $U_4Ru_7Ge_6$ (78,06%), Ru_2Ge_3 (20,78%) e γ -U (1,16%). O padrão de diferença ($Y^{obs} - Y^{calc}$) é representado em linha sólida azul. Os planos mostrados correspondem aos planos da fase principal: $U_4Ru_7Ge_6$	140
Figura 5.2	–Célula unitária da fase principal: $U_4Ru_7Ge_6$	141
Figura 5.3	–Microanálises químicas, qualitativa e semiquantitativa, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) sem ataque químico: (a) do pó usado no difratograma de raios X e (b), (c) de dois pedaços da amostra, escolhidos aleatoriamente. Observa-se que não há nenhum elemento diferente daqueles já esperados: U, Ru e Ge, além de não haver nenhuma perda estequiométrica durante o processo de produção da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2. Os mesmos resultados foram obtidos em outras diferentes regiões do pó e dos pedaços escolhidos para essa análise.	143

Figura 5.4	–Pedaço da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2 usada nos ensaios de MEV-FEG e de microscopia ótica metalográfica (a) antes e (b) depois do ataque químico com solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50%. As imagens metalográficas mostram manchas na superfície em (a) que são de secagem, enquanto em (b) observam-se cristais de ácido depositados na superfície da amostra e as fases. Ambas imagens foram obtidas sem uso de filtros.	144
Figura 5.5	–Imagens obtidas no microscópio ótico metalográfico <i>antes</i> do ataque químico, utilizando as seguintes combinações de filtros: (a) filtro da ocular; (b) filtro da ocular + filtro negro; (c) filtro da ocular + filtro azul; (d) filtro da ocular + filtro negro + filtro azul. Tais imagens foram obtidas com a objetiva de 10x. Só foi possível visualizar as fases com o filtro da ocular e combinações com este.	144
Figura 5.6	–Imagens obtidas no microscópio ótico metalográfico <i>antes</i> do ataque químico com objetivas de: (a) 20x e (b) 50x, utilizando a combinação filtro da ocular + filtro azul. Em (b), muitas manchas de secagem ainda são visualizadas, além de regiões fora de foco.	145
Figura 5.7	–Imagens obtidas no microscópio ótico metalográfico <i>depois</i> do ataque químico com solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50%, utilizando as seguintes combinações de filtros: (a) sem filtro; (b) filtro negro; (c) filtro azul; (d) filtro negro + filtro azul; (e) filtro da ocular; (f) filtro da ocular + filtro negro; (g) filtro da ocular + filtro azul; (h) filtro da ocular + filtro negro + filtro azul. Tais imagens foram obtidas com a objetiva de 10x.	146
Figura 5.8	–Imagens obtidas no microscópio ótico metalográfico <i>depois</i> do ataque químico com objetivas de: (a) 20x e (b) 100x, utilizando a combinação filtro negro + filtro azul.	147
Figura 5.9	–(a) Micrografia por varredura eletrônica com emissão de campo: A imagem mostra uma visão geral das fases reveladas por ataque químico com solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50%. (b) Espectro de energia dispersiva: A quantidade dos elementos U, Ru e Ge na região é 39,9wt%, 36,7wt% e 23,4wt%, respectivamente.	148
Figura 5.10	–(a) Micrografia por varredura eletrônica com emissão de campo: A imagem é aquela exibida na Figura 5.9a. (b) Microscopia por EDS: mapeamento das fases na região em (a). (c), (d), (e) Microscopia por EDS: mapeamento dos elementos U, Ru e Ge.	149

Figura 5.11	(a) Micrografia por varredura eletrônica com emissão de campo: A imagem mostra com mais detalhes as fases reveladas por ataque químico com solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50%. (b) Espectro de energia dispersiva da microimagem em (a): A quantidade dos elementos U, Ru e Ge nessa região é 37,5wt%, 37,4wt% e 25,1wt%, respectivamente.	151
Figura 5.12	(a) Micrografia por varredura eletrônica com emissão de campo: A imagem é aquela exibida na Figura 5.11. (b) Microscopia por EDS: mapeamento das fases na região em (a). (c), (d), (e) Microscopia por EDS: mapeamento dos elementos U, Ru e Ge.	152
Figura 5.13	(a) Micrografia por varredura eletrônica com emissão de campo: A imagem mostra claramente duas das três fases que compõem a amostra, reveladas por ataque químico com solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50%. (b) Espectro de energia dispersiva no ponto 1: Comprova que trata-se da fase Ru_2Ge_3 . (c) Espectro de EDS no ponto 2: Certifica que corresponde à fase principal $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$	153
Figura 5.14	Calor específico total em função da temperatura da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2 a baixa temperatura. Numericamente, os dados experimentais correspondem às três fases: $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ (78,06%), Ru_2Ge_3 (20,78%) e $\gamma\text{-U}$ (1,16%); contudo, baseando-se na literatura, entende-se que o comportamento é dominado pela fase principal ferromagnética $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$. A inserção mostra o detalhe do gráfico C/T vs. T^2 , no qual a transição ferromagnética é melhor observada.	154
Figura 5.15	Calor específico total em função da temperatura da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2, cujos dados experimentais correspondem, numericamente, às três fases: $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ (78,06%), Ru_2Ge_3 (20,78%) e $\gamma\text{-U}$ (1,16%). Nota-se que nenhuma anomalia tampouco instabilidades na curva ocorrem a altas temperaturas e que seu comportamento é típico de fônons da rede cristalina. A seta indica apenas a anomalia a baixa temperatura, em razão do ordenamento ferromagnético da fase principal $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$, conforme exhibe o detalhe na inserção.	155
Figura 5.16	(a) Calor específico total em função da temperatura da fase principal, $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$, numericamente obtida ao tomar 78,06% da soma dos pesos moleculares das três fases. A inserção exhibe o detalhe do gráfico C/T vs. T^2 , de onde foi encontrado $\gamma(0) = 450,24 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ (ou $\gamma(0) = 112,56 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2\cdot\text{U}$). (b) Comparação entre as curvas da dependência de temperatura do calor específico em (a) e aquela da literatura, comprovando que, numericamente, a contribuição das fases secundárias foi satisfatoriamente subtraída.	158

Figura 5.17	Gráficos C/T vs. T do material (a) policristalino deste trabalho, (b) monocristalino de Mentink <i>et al.</i> e (c) monocristalino de alta qualidade de Vališka <i>et al.</i> do composto $U_4Ru_7Ge_4$. Verifica-se que as curvas em (a) e (b) possuem comportamentos semelhantes, ainda que o primeiro material seja de alta desordem e não monofásica. Por ser um material monocristalino de desordem desprezível, a curva em (c) possui uma segunda anomalia na região dentro da fase ferromagnética, em virtude de uma reorientação dos spins. Embora tenham comportamentos diferentes entre si, as temperaturas de Curie em (a) e em (c) estão associadas a pontos de inflexão nas curvas dos três gráficos.	160
Figura 5.18	Calor específico em função da temperatura para diversos campos magnéticos do composto $U_4Ru_7Ge_6$. Observa-se a destruição da transição ferromagnética com o aumento do campo e um comportamento linear a baixas temperaturas.	161
Figura 5.19	(a) Gráfico C/T vs. T^2 da fase principal, $U_4Ru_7Ge_6$, para diversos campos magnéticos externos aplicados. A inserção mostra o detalhe da região de transição ferromagnética para evidenciar seu comportamento em função do campo magnético. (b) Comportamento do coeficiente $\gamma(0)$ obtido a partir do gráfico em (a) em função do campo magnético externo aplicado.	162
Figura 5.20	Dependência das magnetizações espontâneas ZFC e FC, em 100 Oe, com a temperatura do composto $U_4Ru_7Ge_6$. A linha sólida é o ajuste da curva de magnetização FC abaixo de T_C à lei de escala, cujo expoente crítico é $\beta = 1/2$. A inserção exhibe o detalhe do inverso de χ_{dc} no regime paramagnético, de onde é identificado $T_C = 6,5$ K.	163
Figura 5.21	Gráficos de Arrott padrão dos dados de magnetização do composto $U_4Ru_7Ge_6$, no qual determina $T_C = 6,5$ K.	164
Figura 5.22	Gráficos de escala seguindo a equação de estado magnética, h vs. m , para as seguintes classes de universalidade: (a) Ising ($d = 3$), (b) Heisenberg ($d = 3$) e (c) campo médio. Em (c), observa-se o colapso das isotermas acima e abaixo de $T_C = 6,5$ K em um dos dois ramos da curva universal.	166
Figura 5.23	(a) Magnetização em função da temperatura a 4 K, medido até 50 kOe, do composto $U_4Ru_7Ge_4$. (b) Gráficos M vs. H a 4,2 K do material policristalino do composto $U_4Ru_7Ge_4$ da literatura digitalizados no Plot Digitizer.	167
Figura 5.24	Comparação dos <i>loops</i> de histerese a 4 K, medidos até 6 kOe, de dois pedaços distintos da amostra.	168

Figura 5.25	Inverso da suscetibilidade dc em função da temperatura, medido em 100 Oe, de um segundo pedaço da amostra, no qual se identifica $T_C = 6,5$ K.	168
Figura 5.26	Isotermas de magnetização medidas até 50 kOe da fase $U_4Ru_7Ge_6$, nas quais se observa a contribuição paramagnética, devido à fase γ -U, abaixo de $T_C = 6,5$ K. A inserção exhibe o detalhe dos <i>loops</i> de histerese ferromagnética a 2, 4 e 6,5 K medidos até 6 kOe, indicando um baixo valor de campo coercitivo.	169
Figura 5.27	<i>Loops</i> de histerese a (a) 2, (b) 5 (c) 6,5, (d) 10, (e) 15 e (f) 30 K medidos até 50 kOe e até 80 kOe da fase $U_4Ru_7Ge_6$. Dentro da fase ferromagnética, nota-se que os <i>loops</i> não saturam, devido à forte contribuição paramagnética da fase espúria γ -U somada ao caráter itinerante do ferromagnetismo do composto $U_4Ru_7Ge_6$	170
Figura 5.28	Suscetibilidade magnética ac em função da temperatura da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2, medida em $H_{dc} = 500$ Oe e $H_{ac} = 10$ Oe nas frequências 3 kHz e 5 kHz. Observa-se o comportamento da transição ferromagnética da fase principal $U_4Ru_7Ge_6$ e uma segunda subida na suscetibilidade em ambas as frequências. Esse segundo aumento na suscetibilidade corresponde a um comportamento paramagnético, graças à presença da fase γ -U na amostra.	171
Figura 5.29	Suscetibilidade ac e seu inverso em (a) $f = 3$ kHz e em (b) $f = 5$ kHz da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2. A linha sólida é o <i>fit</i> da lei de Curie-Weiss.	173
Figura 5.30	Partes real, χ' , e imaginária, χ'' , da suscetibilidade magnética ac em função da temperatura em $f = 3$ kHz e $f = 5$ kHz da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2. A parte real revela a transição magnética, enquanto a parte imaginária corresponde a efeitos de relaxação. Examinando esses gráficos, entende-se que tanto o paramagnetismo da fase γ -U quanto os efeitos de relaxação contribuem para o aparecimento de um segundo aumento na curva da suscetibilidade ac da fase $U_4Ru_7Ge_6$ para as frequências de 3 kHz e 5 kHz entre 2 e 5,4 K.	175
Figura 5.31	Resistividade elétrica reduzida em função da temperatura, medida de 2,8 a 300 K a pressão ambiente e campo nulo, da amostra 1:2:2. Observa-se que o comportamento da curva é dominada pela fase principal $U_4Ru_7Ge_6$. Nota-se uma torção na curva a baixas temperatura, expondo uma transição ferromagnética, melhor vista na inserção, a $T_C = 6,5$ K.	177
Figura 5.32	(a) Gráfico ρ vs. T de outro pedaço da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2: Nota-se uma alta desordem devido à sua condição de material polifásico. (b) Detalhe da curva da resistividade em (a): Transição ferromagnética a $T_C = 6,95$ K. Na inserção, o gráfico $\rho - \rho_0$ vs. T^2	178

Figura 5.33	Resistividade em função da temperatura da fase principal $U_4Ru_7Ge_6$ medida em três diferentes pedaços da amostra. Observa-se que a alta desordem, em virtude da presença de fases espúrias, varia em cada pedaço. Contudo, a faixa de valores de T_C é bastante estreita.	179
Figura 5.34	Magnetização normalizada a baixa temperatura da fase ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$ em relação a $T^{3/2}$ em campo magnético de 10 mT. A baixas temperaturas, a magnetização diminui com a lei de Bloch $T^{3/2}$. O coeficiente da equação $M(T)/M(0) = 1 - BT^{3/2}$ encontrado foi $B = 0,02928 \text{ K}^{-3/2}$	180
Figura 5.35	Magnetização normalizada a baixa temperatura da fase ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$ em relação a $T^{3/2}$ em campo magnético de 10 mT, medida em um segundo pedaço da amostra $U:Ru:Ge = 1:2:2$. A baixas temperaturas, a magnetização diminui com a lei de Bloch $T^{3/2}$. O coeficiente da equação $M(T)/M(0) = 1 - BT^{3/2}$ encontrado nesse segundo pedaço foi $B = 0,02993 \text{ K}^{-3/2}$	182
Figura 5.36	Gráfico C/T vs. $T^{1/2}$ da fase ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$ a campo magnético externo nulo, plotado para deixar em evidência o comportamento $T^{3/2}$ a baixas temperaturas. A linha sólida caracteriza o ajuste $C = \gamma T + \delta T^{3/2}$, do qual foram encontrados $\gamma = 406,81 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ e $\delta = 37,61 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^{5/2}$	183
Figura 5.37	(a) Gráfico C vs. T digitalizado da literatura do monocristal $U_4Ru_7Ge_6$: A linha sólida indica o ajuste $C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2}$, onde $\delta = 25,09 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^{5/2}$. (b) Gráfico C/T vs. $T^{1/2}$ plotado do gráfico C/T vs. T^2 digitalizado da literatura do monocristal $U_4Ru_7Ge_6$, visto na inserção: A linha sólida denota o ajuste $C = \gamma T + \delta T^{3/2}$, onde $\delta = 28,09 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^{5/2}$	184
Figura 5.38	Calor específico em função da temperatura do material monocristalino de alta qualidade do composto $U_4Ru_7Ge_6$ da literatura. A linha sólida denota o ajuste $C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2}$, do qual foram obtidos $\beta = 5,2 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^4$ e $\delta = \text{mJ/mol}\cdot\text{K}^{5/2}$ e sendo $\gamma = 340 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$. Na inserção, o gráfico C/T vs. T	185

Figura 5.39	Resistividade elétrica reduzida em função da temperatura a (a) 7,5; (b) 9,1; (c) 13,56 e (d) 15,92 kbar da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2, medida de $\sim 0,1$ a 300 K em campo magnético nulo. Percebe-se que o comportamento da curva sob pressão é dominada pela fase principal ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$. A baixas pressões, é vista a anomalia de transição ferromagnética a baixas temperaturas desse sistema, exceto nas pressões 13,56 e 15,92 kbar (Em tais valores de pressão, a torção do início da transição de ordenamento ferromagnético não é mais possível de ser visualizada, como será discutido mais adiante.).	186
Figura 5.40	Resistividade elétrica em função da temperatura do composto ferromagnético $U_4Ru_7Ge_6$ na região de baixa temperatura para altas pressões.	187
Figura 5.41	Gráfico $\rho - \rho_0$ vs. T do composto $U_4Ru_7Ge_6$ plotado dessa maneira para melhor visualizar a torção da transição ferromagnética em ambas as curvas, indicada pelas setas.	188
Figura 5.42	Obtenção da temperatura de Curie, T_C , usando o método de retas interceptadas: (a) 0; (b) 7,2; (c) 8,68 e (d) 11,25 kbar.	190
Figura 5.43	(a) Dependência T^2 de $\rho - \rho_0$ no composto $U_4Ru_7Ge_6$ a pressões selecionadas, acima e abaixo de $P_c = 17 \pm 0,2$ kbar. (b) Gráfico $\rho - \rho_0$ vs. T^2 a 0, 16,43 e 24,22 kbar, em que as linhas indicam uma relação da dependência T^2	191
Figura 5.44	Gráfico $\rho - \rho_0$ vs. T do composto $U_4Ru_7Ge_6$ em uma escala log-log plotado dessa maneira para encontrar precisamente $A(P)$ a temperaturas muito baixas, até 1 K, a pressões selecionadas: (a) 0; (b) 4,31; (c) 16,43; (d) 17,59; (e) 19,71 e (f) 24,22 kbar.	192
Figura 5.45	Resistividade a baixas temperaturas do ferromagneto $U_4Ru_7Ge_6$ para pressões muito próximas daquele onde o ferromagnetismo é suprimido, P_c . O gráfico coloca em evidência um comportamento de lei de potência $T^{5/3}$ esperado para um ferromagneto $3d$ itinerante em um FQCP (Ver Equação 2.165.).	193
Figura 5.46	Parâmetros extraídos das curvas de resistividade elétrica dependente da temperatura para diferentes pressões em campo magnético externo nulo do composto $U_4Ru_7Ge_6$. No painel superior, a linha tracejada corresponde ao ajuste com a expressão $T_C \propto P_c - P ^\psi$, com $\psi = 3/4 = 0,75$ (o expoente de deslocamento esperado para um ferromagneto itinerante $3d$) e $P_c = 17$ kbar. O segundo painel mostra a resistividade residual, ρ_0 , em função da pressão, no qual nota-se uma pequena queda no seu valor próximo à pressão crítica, P_c . O dois painéis inferiores referem-se aos coeficientes do termo T^2 na resistividade, acima e abaixo de P_c	194

Figura 5.47	Dependência de pressão da quantidade $1/\sqrt{A}$, que imita aquela da rigidez da onda de spin \mathcal{D} . A linha tracejada é a predição de campo médio $\mathcal{D} \propto m$, enquanto as linhas cheias e pontilhadas são as melhores configurações usando a Equação (5.9) e a Equação (5.10), respectivamente. Em cada caso, $P_c = 16,77$ kbar.	196
Figura 5.48	(a) Gráfico ρ vs. T a baixas temperaturas digitalizado da literatura. (b) Comparação, sob as mesmas condições, entre as curvas ρ vs. T a baixas temperaturas deste trabalho e da literatura. As linhas cheias denotam o ajuste $\rho = \rho_0 + AT^2$ nas duas figuras.	197
Figura 5.49	Gráfico C/T vs. $T^{1/2}$ da fase ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$ para cada campo magnético aplicado, plotado dessa maneira para deixar em evidência o comportamento $T^{3/2}$ a baixas temperaturas.	199
Figura 5.50	Gráfico C/T vs. $T^{1/2}$ da fase ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$ em um campo magnético externo $\mu_0 H_a = 7$ T. A linha sólida é o ajuste $C/T = \gamma + \beta\sqrt{T} \exp(-\Delta/T)$, que inclui um termo exponencial que explica o <i>congelamento</i> dos mágnons pelo campo magnético externo. Os parâmetros $\gamma = 310$ mJ/mol·K ² e $\Delta = 8,7$ K.	199
Figura 5.51	Coefficiente do termo linear do calor específico da fase principal $U_4Ru_7Ge_6$ em função do campo magnético externo. A linha sólida é um guia para os olhos.	200
Figura 5.52	<i>Gaps</i> de onda de spin extraídos a partir dos dados do calor específico (triângulos) e da resistividade (círculos), usando as expressões no texto. A linha reta é o resultado esperado da mais simples teoria da onda de spin (Ver texto.).	200
Figura 5.53	Resistividade em função da temperatura sob campo magnético externo aplicado da fase ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$	201
Figura 5.54	Resistividade em função da temperatura em um campo magnético externo aplicado $\mu_0 H_a = 7$ T da fase ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$. A linha sólida é o ajuste $\rho = \rho_0 + b_r T^2 \exp(-\Delta/T) + c_r T \exp(-\Delta/T)$, que leva em conta a extinção dos mágnons pelo campo magnético que suprime a dispersão elétron-mágnon a temperaturas muito baixas (Ver texto.). O <i>gap</i> para esse campo é $\Delta = 9,05$ K.	202
Figura 5.55	Magnetorresistência para diferentes temperaturas fixas da fase principal $U_4Ru_7Ge_6$. Para temperaturas de até 6,5 K, as curvas apresentam um máximo em H_{max} , melhor visto no detalhe da inserção.	203
Figura 5.56	Gráfico H_{max} vs. T , obtido a partir das curvas de magnetorresistência da Figura 5.55.	203

Figura 5.57 –Magnetorresistência, definida como $\Delta\rho = \rho(H_a, T) - \rho(H_{max}, T)$, em função de $H_a - H_{max}$ para diferentes temperaturas fixas abaixo da temperatura de Curie. As linhas sólidas são os ajustes de dois parâmetros, a e b , usando a expressão $\Delta\rho = a(H - H_{max}) \ln((H - H_{max})/b)$, conforme o texto.	204
Figura A.1 –Curvas de magnetização esquemática para um ferromagneto com o campo orientado ao longo das direções fácil e difícil.	237
Figura A.2 –Curvas de magnetização para o campo aplicado ao longo de diferentes direções cristalográficas para o Fe_{bcc}	237
Figura A.3 –Mínimo de resistividade em $T_K = 8,0$ K observado para o filme de ouro após a implantação de ferro, usado como a impureza magnética. Abaixo de 8,0 K, o espalhamento de fônons não é mais observado, ocorrendo apenas no intervalo de 8 a 20 K.	240
Figura A.4 –Resistividade em função da temperatura, onde se observa um mínimo. A resistividade é a soma do termo proporcional a T^5 e um termo dado por $J \ln T \propto -\ln T$ nessa região de baixa temperatura.	240
Figura C.1 –Diagrama esquemático de um sistema de refrigeração magnético. Em um refrigerador de desmagnetização adiabática, o material refrigerante é um sal paramagnético.	248
Figura C.2 –Diagrama esquemático do refrigerador de magnetização adiabática, mostrando em detalhes o invólucro com o sal paramagnético mergulhado em um banho de hélio líquido.	249
Figura C.3 –Refrigerador de desmagnetização adiabática (ADR) desenvolvido pela Universidade de Cambridge e usado no Laboratório de Resistividade: (a) haste de inserção (<i>ADR insert</i>), que mostra a pílula do sal paramagnético; (b) outra vista da haste de inserção, destacando 1-K <i>pot</i> e a placa de temperatura da amostra, onde a célula foi instalada; c) haste interna do <i>dewar</i> , onde o magneto da amostra e o magneto da pílula do sal paramagnético estão instalados (A haste de inserção é introduzida nesta segunda haste, que está localizada no interior do <i>dewar</i> .); d) <i>dewar</i>	250
Figura D.1 –Estruturas de escadas de chaminé Nowotny: os tipos de estrutura de (a, b) Ru_2Sn_3 , (c, d) Ir_3Ga_5 e (e, f) $TiSi_2$. As pequenas bolas vermelhas representam os átomos de metal de transição e grandes bolas azuis correspondem os átomos do metal elementar em cada estrutura.	251
Figura D.2 –Estrutura cristalina do semiconductor intermetálico Ru_2Ge_3 . A origem foi deslocada por $00\frac{1}{4}$ do sistema de coordenadas ortorrômbicas do grupo espacial $Pbcn$, enquanto os átomos de Ru com $z = 1$	252

Figura D.3	–(a) Resistividade do semiconductor intermetálico Ru_2Ge_3 . A transformação reversível de fase estrutural sem difusão de ortorrômbica centro-simétrica para tetragonal não centro-simétrica é vista entre 700 e 1000 K por efeito de uma forte histerese. (b) Resistividade elétrica de alta temperatura do monocristal do semiconductor Ru_2Ge_3 medida em paralelo e perpendicular à direção de crescimento (110).	253
Figura D.4	–Coeficientes de expansão linear para modificações de alta e baixa temperaturas.	254
Figura D.5	–Coeficientes de expansão linear para modificações de alta e baixa temperaturas.	255
Figura D.6	–Coeficientes de expansão linear para modificações de alta e baixa temperaturas.	256
Figura D.7	–Diagrama de fase do urânio metálico.	257
Figura D.8	–(a) Resistividade elétrica do urânio metálico policristalino em função da temperatura. São observadas anomalias de transição de fase estrutural tanto a alta quanto a baixa temperatura. (b) Resistividade em função da temperatura ao longo da direção (010) do α -U. Vê-se que a anomalia da transição α - α_0 se inicia em 42 K e termina em 36 K.	258
Figura D.9	–Susceptibilidade magnética em função da temperatura do urânio metálico. A curva em círculos se refere a medida realizada durante a subida da temperatura, enquanto a curva em cruzeis descreve a medida durante a descida. As anomalias a altas temperaturas são as transições de fase estrutural α - β e β - γ . Nessas regiões, observa-se uma pequena histerese térmica.	259
Figura D.10	Dependência da susceptibilidade magnética com o campo magnético externo aplicado do urânio metálico a diferentes temperaturas. As isotermas mostram comportamento paramagnético. As curvas A , B e C , que referem-se às fases γ , β e α , respectivamente, são o primeiro conjunto de medidas realizadas pelos autores, Kriessman & McGuire, enquanto a curva D , referindo-se à fase α , é o segundo conjunto.	260
Figura D.11	Condutividade térmica (K) e resistividade elétrica (ρ) do urânio metálico. As contribuições eletrônica (K_e) e de rede (K_g) para a condutividade térmica estão mostradas pelas linhas pontilhadas.	261
Figura D.12	Calor específico (linha contínua), em cal/átomo-grama $\cdot^\circ\text{C}$, e teor de calor (linha pontilhada), em cal/átomo-grama, do urânio metálico a altas temperaturas.	262

Figura D.13 Dependência do calor específico com a temperatura para as amostras de urânio (A) policristalina tratada termicamente por recozimento na tentativa de produzir um material monocristalino, (B) policristalino e (C) monocristalino. Os gráficos estão deslocados ao longo do eixo de temperatura para uma melhor clareza.	262
Figura D.14 Calor específico em função da temperatura do urânio- α monocristalino. A inserção mostra a curva do calor específico abaixo de 4 K.	263
Figura D.15 Extremidade rica em urânio do diagrama de fase U-Ru.	264
Figura D.16 Padrões de difração de raios X das ligas de U-Ru e de 15% de Mo (para comparação) combinadas por resfriamento ultra-rápido. Cada cor das barras verticais indica os picos principais da fase U ortorrômbica (azul) e cúbica (vermelha).	264
Figura D.17 (a) Dependência da resistividade com a temperatura das ligas U-T (T = Ru, Ti, Pt, Mo, Zr), onde observa-se a transição de fase supercondutora. Em (b), as curvas da resistividade em função da temperatura foram normalizadas para o valor de resistividade em T = 4 K.	265
Figura D.18 (a) Resistividade normalizada da liga U-15%atRu sob diferentes campos magnéticos aplicados, onde é verificado um deslocamento da transição supercondutora seguido por sua supressão acima de 4 T. (b) Variação do campo crítico com a temperatura.	265
Figura D.19 Dependência do calor específico com a temperatura, onde observa-se uma anomalia na curva da liga U-15%atRu em torno de 1,4 K.	266

Lista de tabelas

Tabela 2.1	–Expoentes críticos para sistemas de diversas classes de universalidades.	31
Tabela 2.2	–Dependência de temperatura para as grandezas físicas calor específico, suscetibilidade e resistividade no limite de baixa temperatura a partir das teorias de flutuação de spin de Hertz-Millis, Moriya e Lonzarich, adicionados às dependências da temperatura de Curie, T_C , e das linhas de “ <i>crossover</i> ” a partir da teoria de Hertz-Millis (Ver Figura 2.13.) no parâmetro crítico, r_c , para sistemas ferromagnéticos bi- e tridimensionais.	39
Tabela 5.1	–Resultado do refinamento de Rietveld para a amostra U:Ru:Ge = 1:2:2	140
Tabela 5.2	–Peso molecular e densidade das fases encontradas na amostra U:Ru:Ge = 1:2:2	156
Tabela 5.3	–Momento magnético efetivo, μ_{eff} , para os íons livres de urânio (U: [Rn] $5f^36d^17s^2$).	174
Tabela 5.4	–Resistividade residual, ρ_0 , e taxa de resistividade residual, RRR , a pressão ambiente de três diferentes pedaços da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2.	179
Tabela D.1	–Formas alotrópicas do urânio metálico e suas respectivas propriedades mecânicas padrão	257
Tabela D.2	–Capacidades de calor específica e molar das modificações do urânio metálico	261
Tabela D.3	–Solubilidade dos elementos de liga a altas temperaturas	263

Lista de abreviaturas e siglas

RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
QCP	Ponto crítico quântico
FQCP	Ponto crítico quântico ferromagnético
ADR	Refrigerador de desmagnetização adiabática
SCR	Renormalização auto-consistente
NLF	Não líquido de Fermi
RPA	Aproximação de fase aleatória
QPT	Transição de fase quântica
TCP	Ponto tricrítico
QCEP	Ponto final crítico quântico
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
DFT	Teoria do funcional da densidade
CIF	<i>Crystallograph Information File</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
MEV-FEG	Microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo
RRR	taxa de resistividade residual
CDW	Ondas de densidade de carga

Lista de símbolos

d_H	Limite de Hill
d_{U-U}	Espaçamento U-U
T	Temperatura
T_C	Temperatura de Curie
V	Volume
T_c	Temperatura crítica
P	Pressão
\mathbf{H}	Campo magnético
\mathbf{M}	Magnetização
χ	Susceptibilidade magnética
\mathcal{H}	Hamiltoniano
k_B	Constante de Boltzmann
T^*	Temperatura característica
t	Temperatura reduzida
h	Campo magnético reduzido
\mathcal{D}	Rigidez de onda de spin
μ_B	Magneton de Bohr
Δ	Energia de <i>gap</i>
Θ_{CW}	Temperatura de Curie-Weiss
Θ_D	Temperatura de Debye
μ_{eff}	Momento efetivo
T_{coh}	Temperatura de coerência
T_K	Temperatura Kondo
T_{RKKY}	Temperatura RKKY

Sumário

1	Introdução	1
2	Aspectos teóricos	4
2.1	Introdução	4
2.2	Transições de fase e criticalidade	4
2.2.1	Definição e classificação de transição de fase. O espaço de fase	4
2.2.2	Transição de fase ferromagnética	8
2.2.3	Transição de fase quântica	23
2.2.4	Expoentes críticos e hipótese de escala em transições de fase contínua	28
2.3	Líquidos quânticos	40
2.3.1	Definição e fenomenologia dos líquidos quânticos	40
2.3.2	Líquido de Fermi <i>vs.</i> não líquido de Fermi	41
2.4	Ondas de spin em sistemas ferromagnéticos	48
2.4.1	Definição e teoria para o estado de um mágnon ferromagnético	48
2.4.2	Transformação de Holstein-Primakoff. A interação mágnon-mágnon	54
2.4.3	Excitação térmica de mágnons: A lei $T^{3/2}$ de Bloch	59
2.4.4	Contribuição do espalhamento elétron-mágnon para a resistividade a baixas temperaturas em metais ferromagnéticos itinerantes	61
2.5	Os sistemas férmions pesados	69
2.5.1	Modelos de Anderson periódico e de rede Kondo	69
2.5.2	Definição e principais propriedades físicas dos sistemas férmions pesados	72
2.5.3	Criticalidade quântica em sistemas férmions pesados: O diagrama de Doniach	81
2.5.4	Comportamento de não líquido de Fermi e fases de Griffiths em compostos de elétrons- f	85
2.6	Conclusão	89
3	Compostos intermetálicos baseados em urânio	90
3.1	Introdução	90
3.2	Propriedades eletrônicas e magnéticas de compostos intermetálicos de actinídeos	90
3.3	Compostos ternários baseados em urânio	93
3.4	O composto $U_4Ru_7Ge_6$	97
3.5	Conclusão	118

4	Técnicas de preparação e caracterização e procedimentos experimentais . . .	119
4.1	Introdução	119
4.2	Produção da amostra, difração de raios X, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica e metalografia	119
4.3	Calor específico	125
4.4	Magnetização e suscetibilidade magnética	129
4.5	Resistividade elétrica e magnetorresistência	130
4.5.1	Resistividade elétrica em condições extremas	130
4.5.2	Resistividade elétrica sob campo magnético e magnetorresistência	137
4.6	Conclusão	138
5	Resultados e discussão	139
5.1	Introdução	139
5.2	Caracterizações estrutural e morfológica	139
5.2.1	Análise da estrutura cristalina	139
5.2.2	Análises morfológicas	141
5.3	Caracterização termodinâmica	154
5.4	Caracterização magnética	163
5.5	Caracterização elétrica a pressão ambiente e campo magnético externo nulo	176
5.6	Evidências de ondas de spin	180
5.6.1	Lei $T^{3/2}$ de Bloch da magnetização	180
5.6.2	Lei $T^{3/2}$ de Bloch do calor específico	182
5.6.3	Contribuição do termo T^2 para a resistividade	186
5.6.4	Efeito de um campo magnético externo	198
5.7	Conclusão	205
6	Conclusões e perspectivas	207
	Referências	209
	Apêndices	234
	APÊNDICE A Tópicos de magnetismo	235
A.1	Paramagnetismo e diamagnetismo em metais	235
A.2	Anisotropia magnetocristalina	236
A.3	Efeito Kondo de impureza única	239
A.4	Acoplamento RKKY	240
	APÊNDICE B O método de Rietveld	242
B.1	Definição	242

B.2	Fatores de confiabilidade	243
B.3	Crítérios de qualidade do ajuste	245
B.4	Funções de perfil	246
APÊNDICE C Refrigerador de desmagnetização adiabática (ADR)		248
C.1	Definição e princípio de operação	248
C.2	ADR Cambridge	249
APÊNDICE D Propriedades físicas das fases secundárias da amostra produzida		251
D.1	O composto Ru_2Ge_3	251
D.2	O urânio metálico $\gamma\text{-U}$	256
APÊNDICE E Cálculos da rigidez da onda de spin, \mathcal{D}: Lei $T^{3/2}$ de Bloch . .		267
E.1	Cálculo de \mathcal{D} pela magnetização	267
E.2	Cálculo de \mathcal{D} pelo calor específico	269

1 Introdução

Os problemas relacionados a sistemas eletrônicos fortemente correlacionados são de grande interesse atual, devido aos novos estados de matéria que podem surgir nesses sistemas [1–5]. Esses incluem suas propriedades magnéticas exóticas, comportamento supercondutor e seus diagramas de fase, que exibem pontos críticos quânticos (QCPs) [6], que podem ser explorados experimentalmente por dopagem, pressão aplicada ou campo magnético [1]. No caso de materiais de actinídeos, as propriedades interessantes surgem de orbitais f parcialmente preenchidos que hibridizam fortemente com os elétrons de condução. Isso, juntamente com as fortes correlações entre os estados f , dão origem a uma variedade de estados fundamentais.

O composto ternário $U_4Ru_7Ge_6$ é um sistema com interessantes propriedades magnéticas. Sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado (bcc) do tipo $U_4Re_7Si_6$ [7]. O parâmetro de rede é $a = 8,287 \text{ \AA}$ e o espaço interatômico entre o urânio é $d_{U-U} = 5,864 \text{ \AA}$ [8, 9], muito maior que o limite de Hill para o urânio: $d_H = 3,4-3,6 \text{ \AA}$ que define condições para um estado fundamental magnético [10]. O composto $U_4Ru_7Ge_6$ possui as propriedades de um sistema férmion pesado, com uma resistividade de Kondo e um grande termo linear no calor específico de baixa temperatura [8, 9, 11, 12]. Ele ordena ferromagneticamente a baixas temperaturas, em virtude do pequeno volume de sua célula unitária, o que favorece a interação RKKY [8, 9, 13]. Seu ferromagnetismo é caracterizado como itinerante, embora Mentink *et al.* [9] propõem o ferromagnetismo localizado, em contraste, portanto, com outros trabalhos da literatura [11, 12, 14]. Sob pressão aplicada, as medidas de transporte não mostram evidência de comportamento descontínuo quando a fase ferromagnética é suprimida e um estado não magnético de líquido de Fermi é atingido [11].

Este trabalho de tese apresenta um extenso estudo das propriedades magnéticas, termodinâmicas e de transporte do composto $U_4Ru_7Ge_6$ sob campo magnético aplicado. Medições de transporte também foram realizadas sob condições extremas: a altas pressões aplicadas e a temperaturas muito baixas. É mostrado que, abaixo de sua transição ferromagnética a $T_C = 6,8 \pm 0,3 \text{ K}$, a pressão ambiente e em campo magnético nulo, o material produzido de tal composto tem suas propriedades a baixa temperatura dominadas pela presença de excitações de ondas de spin de baixa energia. Em sistemas com forte anisotropia magnetocristalina, como compostos contendo estados f , esses modos são geralmente extinguidos a baixas temperaturas pela existência de um *gap* no espectro de ondas de spin, graças a tal anisotropia. Contudo, o $U_4Ru_7Ge_6$ é um sistema único entre os materiais de actinídeos com uma anisotropia magnetocristalina insignificante [12]. Isso permite a excitação de mágnons a temperaturas muito baixas nesse sistema e tais

modos acabam tendo um papel proeminente em suas propriedades físicas de baixa temperatura, como é mostrado neste trabalho. Em particular, os mágnons espalham os elétrons de condução e têm uma importância definitiva na resistividade elétrica dos metais ferromagnéticos [15–18]. À medida que a pressão é aplicada no $U_4Ru_7Ge_4$ e a resistividade é medida, tem-se uma rara oportunidade de observar a evolução da rigidez da onda de spin de um sistema ferromagnético à medida que se aproxima do QCP [19]. As medidas de transporte mostram uma suavização clara dos modos de mágnon conforme o $U_4Ru_7Ge_4$ é conduzido ao QCP ferromagnético putativo (FQCP) com pressão crescente. No presente estudo, foi obtido o comportamento crítico quântico da rigidez dessas excitações.

Um programa semelhante para acompanhar as propriedades quânticas críticas de metais antiferromagnéticos, à medida que são conduzidas, desde a fase magnética ordenada, até um QCP magnético, encontra várias dificuldades. Primeiramente, esses sistemas são geralmente anisotrópicos, com um *gap* (dependente da pressão) no espectro de ondas de spin. Isso impede uma determinação inequívoca da rigidez de spin dependente da pressão a partir da resistividade elétrica. Este último é esperado apresentar uma dependência de temperatura exponencial, em virtude do *gap*, confirmando a importância do espalhamento elétron-magnon [20,21]. Em seguida, muitos férmions pesados metálicos antiferromagnéticos apresentam supercondutividade na vizinhança do QCP antiferromagnético extrapolado [22–26], o que não permite acompanhar a rigidez quando o sistema se aproxima do QCP antiferromagnético putativo escondido na cúpula supercondutora.

Recentemente, materiais monocristalinos de alta qualidade do composto $U_4Ru_7Ge_4$ foram produzidos [12,27]. Estes apresentam uma transição de reorientação dos momentos ferromagnéticos com temperatura crescente que não foram apresentadas nem em materiais policristalinos [8,11,13] nem no material monocristalino produzido por Menovsky [28] e caracterizado por Mentink *et al.* [9]. A baixa resistividade residual dos monocristais de alta qualidade [12] em comparação aos policristais mostra que a desordem é um ingrediente importante neste último. Todavia, conforme discutido adiante, a dependência de temperatura da resistividade na fase ferromagnética é a mesma tanto em materiais monocristalinos quanto em policristalinos do composto e isso pode ser atribuído ao espalhamento elétron-mágnon. Mais adiante, também é mostrado que o calor específico de baixa temperatura de ambos os tipos de materiais cristalinos tem uma contribuição devido aos mágnons.

Este trabalho também concerne ao problema importante e atual da criticalidade quântica ferromagnética em metais [29–33]. Evidências experimentais e trabalhos teóricos revelam que, em ferromagnetos metálicos, quando levados a um FQCP por pressão externa ou química, a transição magnética pode se tornar descontínua e um FQCP não pode ser alcançado [33]. No entanto, há também suporte teórico e resultados experimentais [33], mostrando que, para metais ferromagnéticos suficientemente desordenados, um

FQCP ainda pode existir, o que justifica o interesse por esses sistemas. O presente estudo concorda com essas expectativas [29,33], uma vez que confirma a existência de um FQCP no material policristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ deste trabalho.

A presente tese está dividida em mais cinco capítulos e quatro apêndices. No capítulo dois, é descrita toda a fundamentação teórica referente ao desenvolvimento do trabalho. Primeiramente, são tratadas as transições de fase e criticalidade, incluindo os expoentes críticos e hipótese de escala. Em seguida, uma breve abordagem sobre líquido de Fermi e não líquido de Fermi. Após isso, são discutidas as ondas de spin em sistemas ferromagnéticos e a definição e as propriedades de férmions pesados. Já o capítulo três expõe o conhecimento atual das propriedades físicas do composto $U_4Ru_7Ge_6$ com uma introdução sobre os actinídeos e os compostos ternários de urânio; enquanto as técnicas experimentais são explanadas no capítulo quatro. Finalmente, o capítulo cinco trata dos resultados e discussão e o capítulo seis, das conclusões finais e perspectivas.

Os quatro apêndices escritos tratam de breves pontos relevantes para a compreensão do trabalho. O primeiro disserta sobre tópicos de magnetismo; o segundo explana, concisamente, o método de Rietveld; o terceiro aborda o refrigerador de desmagnetização adiabática (ADR) e o quarto discute as propriedades físicas das fases espúrias encontradas no material policristalino deste trabalho.

2 Aspectos teóricos

2.1 Introdução

Neste capítulo, são abordados, de forma fenomenológica, a fundamentação teórica dos aspectos físicos levantados para o entendimento das propriedades do composto férmion pesado $U_4Ru_7Ge_6$ que envolve o estudo das evidências de excitações de mágnons, das propriedades magnéticas, do comportamento de férmion pesado e da criticalidade quântica, esta também tratada pela teoria de *scaling* e expoentes críticos.

Primeiramente, o capítulo trata das transições de fase ferromagnética clássica e quântica contínuas, bem como a hipótese de escala e expoentes críticos para essas transições. Após isso, são descritos os líquidos quânticos, comparando a teoria do líquido de Fermi de Landau com os não líquidos de Fermi. Posteriormente, a teoria de ondas de spin ferromagnéticas e a sua contribuição para magnetização, calor específico e resistividade são discutidas. E, por fim, os sistemas de elétrons pesados são abordados, expondo, inicialmente, os modelos de Anderson e de rede Kondo, para, em seguida, tratar das suas principais propriedades físicas, da criticalidade quântica nesses compostos e, ainda, do comportamento de não líquido de Fermi e fases de Griffiths.

2.2 Transições de fase e criticalidade

2.2.1 Definição e classificação de transição de fase. O espaço de fase

Transição de fase é a mudança abrupta de um estado para outro sofrida por um sistema em um pequeno intervalo, ao modificar a singularidade de uma quantidade física sob ação de um parâmetro de controle externo. Em transições de fase termodinâmicas, tal parâmetro de controle externo é uma *variável termodinâmica intensiva* – como temperatura, pressão, campo magnético ou elétrico, etc – acoplada a uma *variável extensiva* – como o volume – no entendimento da termodinâmica clássica [34, 35]. No espaço de fase, o ponto onde ocorre a mudança abrupta de fase é chamado *ponto crítico*, como pode ser visto identificado como **C** na Figura 2.1 [36], e a sua vizinhança é denominada *região crítica*. Duas diferentes fases são indistinguíveis no ponto crítico; por outro lado, no *ponto triplo*, identificado como **TP** na figura, as três fases coexistem. Na linha que separa as duas diferentes fases, denominada *contorno de fase*, ambos os estados também coexistem, além de haver uma mudança abrupta na fase quando ocorre uma mudança nos parâmetros de controle ao longo desse limite. O contorno de fase do diagrama p - T é descrita pela

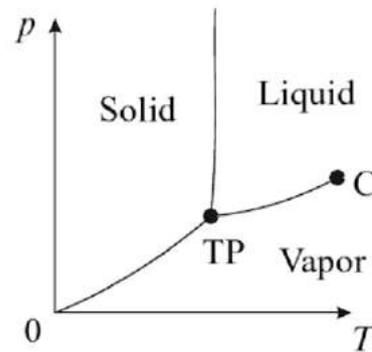


Figura 2.1 – Diagrama de fase típica. Os valores T e p determinam os parâmetros de controle da fase de um sistema. **C** e **TP** denotam o ponto crítico e ponto triplo respectivamente. Ilustração reproduzida da Ref. [36].

equação de Clausius–Clapeyron, esta expressa por:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \quad (2.1)$$

onde L é o calor latente e $\Delta V = V_2 - V_1$ é a diferença de volume entre as fases [37].

Quando a transição de fase ocorre a uma temperatura finita, sendo conduzida por flutuações térmicas, é classificada como *clássica*; quando ocorre a $T = 0$, na qual somente flutuações quânticas estão envolvidas nessa mudança de estado, é identificada como *quântica*. À vista disso, enquanto na transição de fase clássica a temperatura também induz a mudança de estado, na transição de fase quântica os parâmetros de controle que conduzem a transição no zero absoluto são dopagem (isto é, substituição química), pressão e campo magnético, como será analisado mais adiante. As flutuações térmicas que regem as transições de fase clássicas são originadas pela competição entre a energia interna do sistema, U , e a entropia, S , que juntas definem a energia livre do sistema, F , cuja equação é dada por:

$$F = U - TS \quad (2.2)$$

Diante disso, quanto ao grau de singularidade das quantidades físicas na vizinhança do ponto crítico, as transições de fase clássica são tidas como **contínuas** (ou de *segunda ordem*¹) e **descontínuas** (ou de *primeira ordem*), estas últimas caracterizadas pela presença de calor latente durante a mudança de fase. Verifica-se na Figura 2.2 que tais graus de singularidades são descritas como uma descontinuidade, um ponto máximo ou uma divergência nas curvas das quantidades físicas em função do parâmetro de controle. Uma consequência necessária de calor latente é a coexistência de fase no ponto de transição, o que significa que a mudança de fase não ocorre instantaneamente, como é observado nas

¹ Transições de ordem superior também são contínuas e, às vezes, chamadas de segunda ordem.

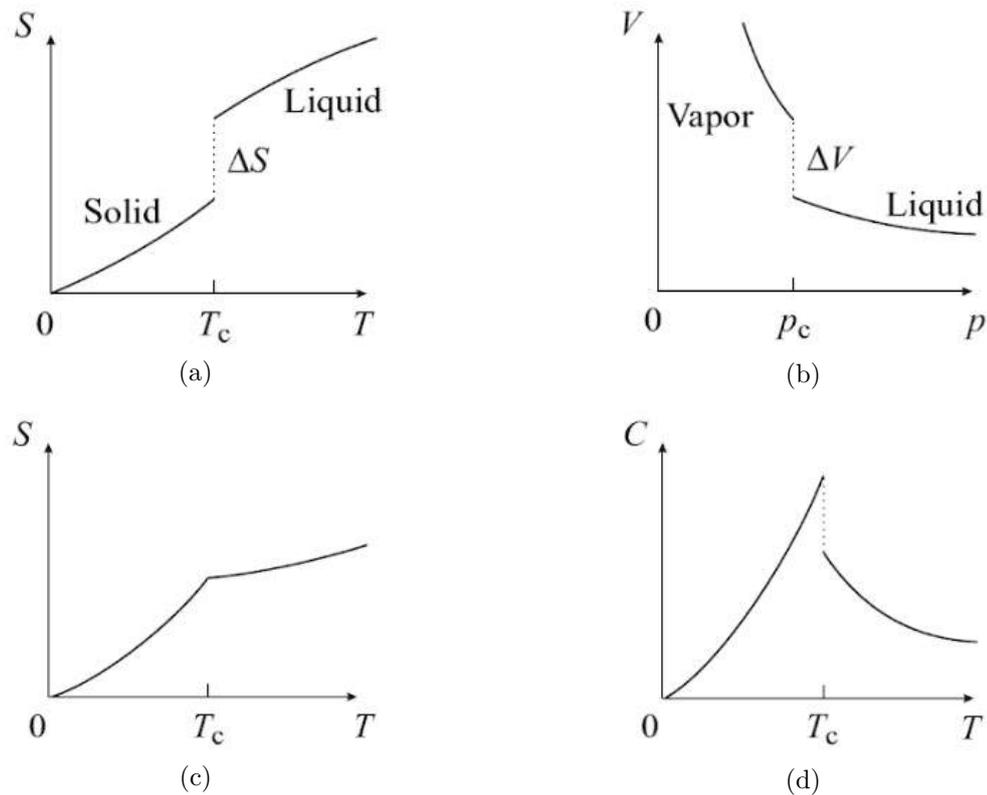


Figura 2.2 – Singularidades nas quantidades físicas nos pontos de transição de fase. Sendo T a temperatura, o seu valor no ponto de transição é chamado *temperatura crítica*. S é a entropia e C é o calor específico. Enquanto (a) e (b) são transições de primeira ordem, (c) e (d) são de segunda ordem. Figuras extraídas da Ref. [36].

curvas da dependência de temperatura das quantidades físicas da figura. Por outro lado, as transições de fase clássicas contínuas ocorrem na ausência de calor latente e, como resultado, não há coexistência de fases no ponto da transição.

Transições não acompanhadas de calor latente são aquelas que ocorrem com *quebra de simetria*², isto é, quando um sistema particularmente simétrico passa a ser não simétrico³. Em outras palavras, essas transições mudam abruptamente de um estado desordenado (o mais simétrico) para outro ordenado (o menos simétrico). Essa mudança de simetria em um sistema é observada pelo *parâmetro de ordem*, uma quantidade física de caráter extensiva que descreve como a qualidade da ordem muda com a temperatura, medindo, assim, a quebra de simetria: seu valor passa de zero, na fase desordenada, para não nulo, na fase ordenada. Transições sem parâmetro de ordem, para as quais o grupo de simetria de uma fase não é subgrupo da outra, é sempre de primeira ordem, ou seja, com calor latente [35]. Em contrapartida, transições com parâmetro de ordem definido, para os quais o grupo de simetria da fase menos simétrica é um subgrupo do grupo de simetria

² Exceto a transição líquido/gás no ponto crítico.

³ O processo de quebra de simetria ocorre quando o Hamiltoniano que descreve tal sistema simétrico varia em relação às transformações associadas aos elementos de um grupo de simetria. Além da existência de transição de fase, outras conseqüências de quebra de simetria são: *rigidez*, *excitações* e *defeitos*.

da fase mais simétrica ou é de primeira ordem, no caso de o parâmetro de ordem for descontínuo na transição, ou é de segunda ordem, na condição de o parâmetro de ordem for contínuo [35]. A Figura 2.4 [38] ilustra o comportamento de um parâmetro de ordem arbitrário, η , em função da temperatura. Para uma transição de fase de primeira ordem, atenta-se para uma descontinuidade do parâmetro de ordem na temperatura crítica, T_c — como uma consequência da adição de calor latente durante o processo —, onde as fases coexistem; diferentemente do que ocorre na transição de segunda ordem, na qual as fases se tornam indistinguíveis em T_c e a mudança de fase ocorre suavemente. Aqui, o declive da linha de transição na vizinhança do ponto crítico tem um comportamento de lei de potência, cujos expoentes⁴ dependem apenas: (i) da dimensionalidade do sistema, d ; (ii) da dimensionalidade do parâmetro de ordem, D ; (iii) e se as forças que ordenam o sistema são de curto ou de longo alcance [39].

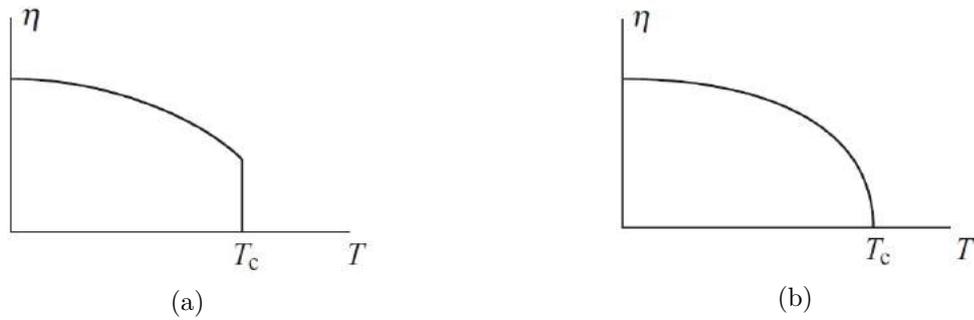


Figura 2.3 – Classificação das transições de fase clássicas quanto ao parâmetro de ordem: (a) descontínua ou de primeira ordem, caracterizada com a presença de calor latente; (b) contínua ou de segunda ordem, definida com a ausência de calor latente. Ilustrações extraídas da Ref. [38].

Em transições de fase a $T = 0$, a classificação descrita acima falha, porquanto a diferença entre as entropias de cada fase é sempre nula ($\Delta S = 0$) no zero absoluto, de acordo com a terceira lei da termodinâmica. Apesar de experimentalmente o zero absoluto ser inatingível, a temperatura crítica, T_c , pode ser afetada, por exemplo, por uma mudança ou na pressão ou no campo magnético externamente aplicados ao sistema, levando a sua supressão em um ponto crítico. A linha de declive de transição de fase $T_c(P) \rightarrow 0$ (ou $T_c(H) \rightarrow 0$) é determinada pela relação de Clausius–Clapeyron:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad \left(\text{ou} \quad \frac{dT}{dH} = -\frac{\Delta M}{\Delta S} \right) \quad (2.3)$$

[40]. Uma vez que a queda no volume (ou a queda na magnetização) é sempre finita, enquanto a queda na entropia é sempre nula no zero absoluto, verifica-se que:

$$\frac{dT}{dP} \rightarrow \infty \quad \left(\text{ou} \quad \frac{dT}{dH} \rightarrow \infty \right) \quad (2.4)$$

⁴ Esses expoentes são denominados *expoentes críticos*. A sua definição é abordada na Subseção 2.2.4.

a $T_c(P) \rightarrow 0$ (ou $T_c(H) \rightarrow 0$) [41]. Essa descontinuidade no volume (ou na magnetização) a $T_c = 0$ é determinada como um “salto” na linha de contorno de fase, uma característica de uma transição de fase de primeira ordem [40, 41], sendo esta ilustrada na Figura 2.4a [42]. Por outro lado, quando flutuações quânticas, estas impulsionadas pelo princípio de incerteza de Heisenberg, dominam a supressão de T_c nas proximidades do zero absoluto, a divergência da Equação (2.4) a $T_c \rightarrow 0$ não ocorre. Como resultado, o declive da linha de transição de fase $T_c(P)$ (ou $T_c(H)$) obedece a uma lei de potência, o que ocasiona uma transição de segunda ordem, como exibida na Figura 2.4b [42]. É essa transição de fase quântica de segunda ordem aquela discutida em mais detalhes na Seção 2.2.3.

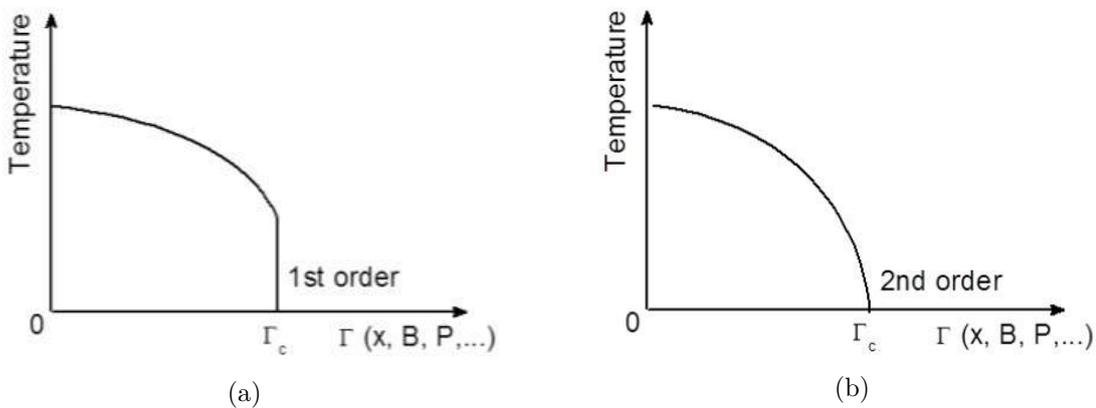


Figura 2.4 – Classificação das transições de fase a $T = 0$: (a) descontínua ou de primeira ordem, na qual $\Delta S \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$ resulta na divergência de $dT/d\Gamma$ na relação Clausius–Clapeyron; (b) contínua ou de segunda ordem, em que flutuações quânticas dominam e, por conseguinte, conduzem a transição de fase. Ilustrações reproduzidas da Ref. [42].

2.2.2 Transição de fase ferromagnética

Sistemas baseados em metais de transição, terras-raras ou actinídeos apresentam uma resposta magnética quando são submetidos a certas condições de temperatura, pressão ou campo magnético. O seu comportamento com a temperatura exhibe uma transição de fase de ordenamento magnético. Dentre essas fases, aquelas mais simples são ferromagnética, antiferromagnética e ferrimagnética. O ferromagnetismo é caracterizado por uma *magnetização espontânea*⁵ abaixo de uma temperatura crítica:

$$\mathbf{M} = \sum_i \langle \mathbf{S}_i \rangle \neq 0 \text{ se } T < T_c \quad (2.5)$$

], devido às interações de troca entre os momentos magnéticos⁶ vizinhos dos átomos

⁵ Magnetização do material na ausência de um campo magnético externo aplicado. Por definição,

$$\mathbf{M} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{V}$$

em que V é o volume do material.

⁶ Geralmente, de spins.

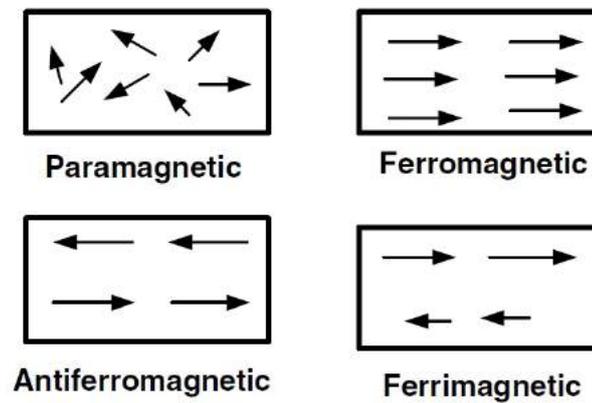


Figura 2.5 – Diagrama esquemático do alinhamento dos momentos magnéticos dos materiais paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético. O alinhamento dos momentos magnéticos ocorre abaixo de uma temperatura crítica, graças à quebra de simetria. Figura reproduzida da Ref. [43].

dispostos em uma rede cristalina do material. Essas interações tendem a manter os momentos magnéticos alinhados paralelamente. A transição ferromagnética pode ocorrer a temperatura ambiente, ao passo que as transições antiferromagnética e ferrimagnética ocorrem a temperaturas mais baixas que a ambiente. Nestas últimas, os momentos magnéticos permanentes interagem fortemente entre si, mas negativamente, o que leva a um arranjo antiparalelo entre os momentos vizinhos. Os momentos magnéticos na ordenação tanto antiferromagnética quanto ferrimagnética estão alinhados em camadas na rede cristalina do material. No entanto, enquanto os materiais antiferromagnéticos possuem uma única espécie magnética disposta em duas sub-redes com momentos iguais e opostos, os materiais ferrimagnéticos possuem duas ou mais espécies em duas ou mais sub-redes cristalinas com momentos diferentes entre si e opostos. Como consequência, os antiferromagnetos possuem o momento magnético total nulo mesmo abaixo da temperatura de ordenamento magnético; portanto, não possuem magnetização espontânea quando os momentos estão perfeitamente alinhados. Por outro lado, os ferrimagnetos exibem magnetização espontânea abaixo de sua temperatura crítica de ordenamento magnético. Acima de suas respectivas temperaturas críticas, materiais ferro-, antiferro- e ferrimagnéticos possuem momentos magnéticos desalinhados, ou melhor, apresentam comportamento paramagnético. A disposição dos momentos magnéticos nas diferentes fases citadas está visualizada na Figura 2.5 [43]. Como observado, o ordenamento magnético abaixo de uma temperatura crítica, T_c , é uma consequência da quebra de simetria; como resultado, materiais ferromagnéticos, por exemplo, mostram magnetismo permanente, apresentam ondas de spin em temperatura finita e possuem paredes de domínio em decorrência da rigidez, das excitações e dos defeitos respectivamente.

Em materiais magnéticos, o parâmetro de ordem é a magnetização, visto que esta é nula no estado desordenado ($T > T_c$) e diferente de zero no estado ordenado ($T < T_c$). Um material magnético na presença de um campo magnético externo h possui o diagrama

de fase mostrado na Figura 2.6 [36], cuja transição de ordenamento magnético pode ser ou de primeira ordem ou de segunda ordem a depender das condições, como ilustram a Figura 2.6b e a Figura 2.6c para um material ferromagnético uniaxial respectivamente. No primeiro caso, observa-se que ocorre uma singularidade na magnetização espontânea m em $h = 0$, quando h é varrido da direção negativa para a positiva pelo caminho indicado pela seta pontilhada (b) na Figura 2.6a, em $T < T_c$. Por outro lado, quando $T > T_c$, a magnetização muda suavemente de sinal em $h = 0$ sem qualquer singularidade. Já a transição de segunda ordem ocorre quando a magnetização espontânea m aumenta continuamente de zero para um valor positivo ao manter o campo magnético externo h infinitesimalmente pequeno e positivo e ao diminuir a temperatura através da temperatura crítica T_c . Ferromagnetos tradicionais possuem transição de ordenamento magnético de segunda ordem. Neste trabalho, será tratada a transição de fase contínua ferromagnética.

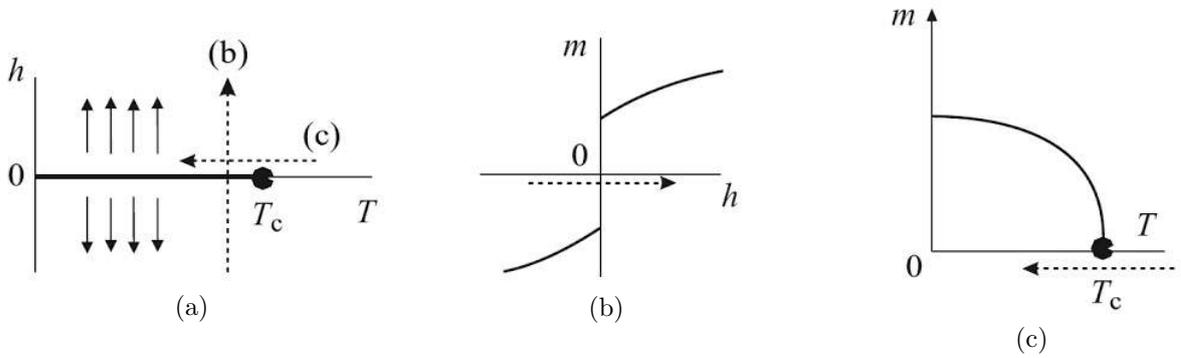


Figura 2.6 – (a) Diagrama de fase de um material magnético colocado em um campo magnético externo h : (b) transição de primeira ordem; (c) transição de segunda ordem. As setas pontilhadas marcadas (b) e (c) no painel (a) correspondem a mudanças nos parâmetros mostrados nos painéis (b) e (c), respectivamente. Figuras extraídas da Ref. [36].

Analisando mais uma vez a Figura 2.6c, observa-se, ainda, que o ordenamento de longo alcance em ferromagnetos é explicado pela competição entre a energia de troca, ε_{exc} , e a energia térmica, $k_B T$. Em altas temperaturas, $\varepsilon_{exc} \ll k_B T$, os spins não se correlacionam; por isso, a ausência de ordem magnética. A *função de correlação*, $\Gamma(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$, entre os spins localizados nos sítios i e j é definida como:

$$\Gamma(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \langle (S_i - \langle S_i \rangle)(S_j - \langle S_j \rangle) \rangle \quad (2.6)$$

[44], sendo \vec{r}_i o vetor posição do sítio i e $\langle \dots \rangle$ uma média térmica. A Equação (2.6) expõe que as correlações são determinadas entre as flutuações dos spins longe de seus valores médios, $\langle S \rangle$. Se o sistema é translacionalmente invariante, $\langle S_i \rangle = \langle S_j \rangle$, e Γ depende apenas de $(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$, então:

$$\Gamma(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \equiv \Gamma_{ij} = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_j \rangle^2 \quad (2.7)$$

[44]. Quando o sistema não está correlacionado, $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ e, portanto, $\Gamma \rightarrow 0$. Esse decaimento das correlações é da forma:

$$\Gamma(\vec{\mathbf{r}}) \sim \mathbf{r}^{-\vartheta} \exp^{-\mathbf{r}/\xi} \quad (2.8)$$

onde ϑ é algum número e ξ é o *comprimento de correlação*⁷ [44]. Por outro lado, à medida que a temperatura diminui, as interações de troca se tornam gradativamente mais intensas, o que favorece a energia de troca dominar sobre a energia térmica. O próprio ordenamento de longo alcance aumenta na criticalidade no sistema. Como resultado, a ordem de curto alcance ($\leq \xi$) decorre dos spins vizinhos correlacionados. Assim, quando $\varepsilon_{exc} \approx k_B T$, o sistema se encontra totalmente correlacionado, o que leva à divergência do comprimento de correlação, ξ , no estado crítico e a Equação (2.8), por sua vez, decompõe-se. Como consequência, o sistema sofre a transição ferromagnética de segunda ordem⁸. Assim como o parâmetro de ordem, a função de correlação também decai na vizinhança do ponto crítico como uma lei de potência:

$$\Gamma(\vec{\mathbf{r}}) \sim \frac{1}{\mathbf{r}^{d-2+\eta}} \quad (2.9)$$

[44], graças à divergência de ξ . Aqui, η é um expoente crítico, definido na Subseção 2.2.4.

A *aproximação de campo médio* é o modelo mais simples para explicar uma transição de fase magnética ou um sistema ferromagnético, por reduzir o problema de muitos corpos a um problema de um corpo, no qual a interação entre os spins não é explícita. À vista disso, a aproximação de campo médio representa uma possibilidade na elaboração de uma teoria de campo médio, mas sem considerar correlações e flutuações que tornam-se importantes nas proximidades da temperatura crítica. O modelo, desenvolvido por Weiss, trata a interação entre os spins supondo que esta ocorre através de uma interação efetiva, ou *campo molecular*, proporcional à magnetização média⁹: $H_m = \lambda M(T, H)$, sendo λ chamado *parâmetro de campo molecular*¹⁰, porquanto H_m mede o ordenamento magnético do sistema. Tal campo molecular no i -ésimo sítio é definido como:

$$\mathbf{H}_m \equiv -\frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j \quad (2.10)$$

⁷ Tal comprimento característico estabelece a escala de decaimento de $\Gamma(\mathbf{r})$ para longas distâncias. Assim sendo, spins separados por uma distância muito maior que ξ estão descorrelacionados. A Equação (2.8) fornece uma definição para ξ , na qual foi atribuída uma independência de ξ com $\vec{\mathbf{r}}$. Essa independência geralmente ocorre para \mathbf{r} grande perto do ponto crítico [44].

⁸ Na transição de primeira ordem, o comprimento de correlação, ξ , é finito.

⁹ Por essa razão, a aproximação de campo médio também é denominada *teoria de campo molecular*.

¹⁰ Em materiais ferromagnéticos, $\lambda > 0$ e o campo molecular é extremamente grande, graças à grande energia de Coulomb envolvida na interação de troca entre os momentos magnéticos.

[39], no qual g é o fator de Landé, $\mu_B \equiv e\hbar/2mc$ é o magnéton de Bohr e J_{ij} é a interação de troca entre os spins vizinhos nos sítios i e j . Nos ferromagnetos, o campo molecular atuará de forma a alinhar todos os spins vizinhos paralelamente, uma vez que $J_{ij} > 0$. Sendo assim, o campo magnético efetivo visto por cada spin, denominado aproximação de campo médio, é:

$$H_{eff} = H + \lambda M(T, H) \quad (2.11)$$

em que H é o campo magnético externo também originado das interações entre os spins além de H_m [45]. No limite de spin independente, a magnetização do sistema é expressa como:

$$M(T, H) = M_0 B_S(Sx) \quad (2.12)$$

sendo:

- $M_0 \equiv M(T = 0, H = 0)$ o valor máximo da magnetização, dado por $M_0 = NS\bar{\mu}$, onde $\bar{\mu} = g\mu_B$, N é o número de momentos magnéticos não interagentes do sistema e S é o spin;
- $B_S(Sx)$ a função de Brillouin, definida como:

$$B_S(y) \equiv \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}y\right)$$

onde $x \equiv \bar{\mu}H/k_B T = g\mu_B H/k_B T$ [45].

Com os spins interagentes, uma vez que a função de Brillouin relaciona a magnetização do sistema ao campo aplicado, a Equação 2.12 torna-se:

$$M(T, H) = M_0 B_S\{\beta\bar{\mu}S(H + \lambda M)\} \quad (2.13)$$

na qual $\beta \equiv 1/k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann. Para $H = 0$, obtém-se:

$$M(T, H) = M_0 B_S(\beta\bar{\mu}S\lambda M) \quad (2.14)$$

A solução gráfica da Equação (2.14) é apresentada na Figura 2.7 [45]. O lado esquerdo da equação tem solução trivial $M = 0$ para todo T , mas a solução $M \neq 0$ existe para valores de T suficientemente pequenos, desde que a inclinação inicial do lado direito da equação seja menor do que a do lado esquerdo, ou seja, a inclinação inicial da função de Brillouin deve ser maior que 1. Tal inclinação inicial como uma função de M é expressa por:

$$M_0 \left(\frac{S+1}{S}\right) \frac{\bar{\mu}S\lambda}{k_B T} = C \frac{\lambda}{T} \quad (2.15)$$

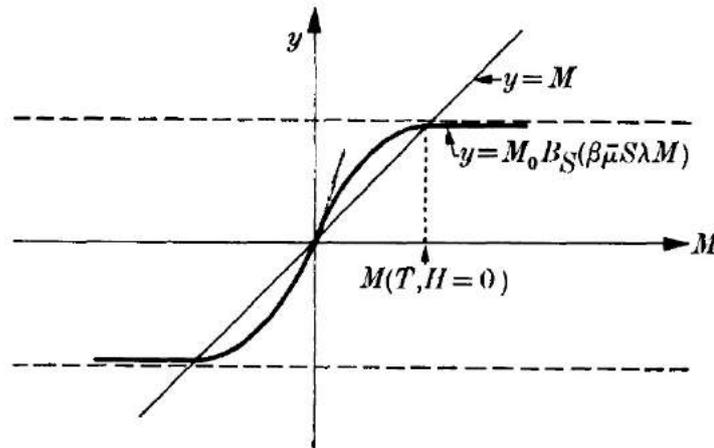


Figura 2.7 – Solução gráfica da Equação (2.14). O lado esquerdo da equação tem solução trivial $M = 0$, enquanto soluções não triviais existem para $T < \lambda C$, no qual a constante de Curie, C , é definida pela Equação (2.16). Reprodução da Ref. [45].

[45], esta obtida ao usar o primeiro termo da expansão da função de Brillouin:

$$B_S(y) = \frac{S+1}{3S} y - \frac{S+1}{3S} \frac{2S^2 + 2S + 1}{30S^2} y^3 + \dots$$

Portanto, soluções não triviais existem para $T < \lambda C$, sendo a constante C chamada *constante de Curie*, definida como:

$$C \equiv \frac{N\bar{\mu}^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (2.16)$$

[45]. A equação $T_c = \lambda C$ define a temperatura crítica, T_c , para a aproximação de campo médio e denomina-se *lei de Curie*. A temperatura crítica da transição de fase de ordenamento ferromagnético é nomeada *temperatura de Curie*, T_C . Em $T = T_C$, a magnetização é contínua, o que classifica a transição ferromagnética no modelo de campo molecular como uma transição de fase de segunda ordem. A equação de estado nesse modelo para $S = \frac{1}{2}$ é expressa por:

$$M = M_0 \tanh\left\{\frac{1}{2}\beta\bar{\mu}(H + \lambda M)\right\} \quad (2.17)$$

[45] e, a partir dessa equação, obtém-se a suscetibilidade magnética acima de T_C :

$$\chi(T) \equiv \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.18)$$

esta denominada *lei de Curie-Weiss* do ferromagnetismo. O comportamento qualitativo tanto da magnetização espontânea quanto do inverso da suscetibilidade em função da temperatura conforme a aproximação de campo médio do ferromagnetismo é mostrada na Figura 2.8 [46]. Percebe-se que todos os spins estão espontaneamente alinhados paralelamente dentro de um domínio no zero absoluto, no qual o sistema está no estado de menor

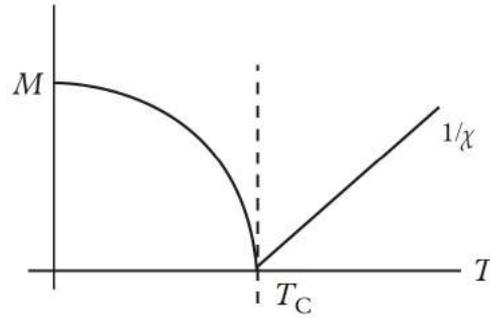
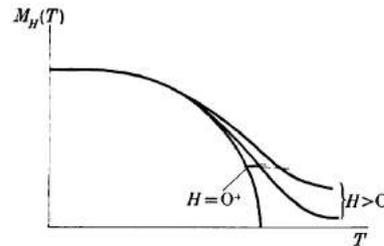


Figura 2.8 – Variação da magnetização espontânea e do inverso da suscetibilidade com a temperatura de um ferromagneto ideal conforme a aproximação de campo médio. Figura reproduzida da Ref. [46].

energia. À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica também aumenta, mas a energia de interação de troca entre os spins não é afetada. Na vizinhança da temperatura de Curie¹¹, a tendência de ordenamento ferromagnético é equilibrada, em virtude do efeito da energia térmica em desordenar os spins. Contudo, tal efeito supera o efeito de alinhamento da energia de interação na temperatura de Curie, resultando no estado desordenado magneticamente acima de tal temperatura crítica. A fase paramagnética obedece à lei de Curie-Weiss¹².

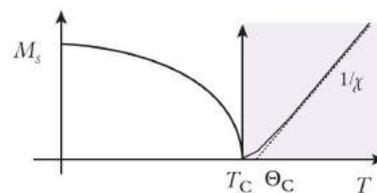
¹¹ Experimentalmente, o comportamento da magnetização difere um pouco, porque T_C depende do campo magnético aplicado (Ver figura logo abaixo [45]). Assim sendo, a alternativa para a determinação de T_C no gráfico M vs. T é ajustar o expoente crítico da magnetização, β , em $M \propto |T - T_C|^\beta$, como será visto mais adiante. (Não confundir β dessa equação com o β da Eq. (2.13).)



¹² O campo molecular produzido pelos momentos magnéticos em um único domínio influencia fortemente a temperatura de Curie, resultando numa alteração de T_C (Ver figura abaixo [46]). Isso ocorre graças às aglomerações locais formadas pelos momentos magnéticos locais que tendem a se alinhar paralelamente aos seus momentos vizinhos, levando a magnetização local a desviar-se da direção da magnetização média. Diante disso, ligeiramente acima de T_C , interações de troca permanecem, porém, mais fracas e uma redução efetiva na suscetibilidade ocorre:

$$\chi(T) \equiv \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta_C}$$

sendo $\theta_C \approx T_C$.



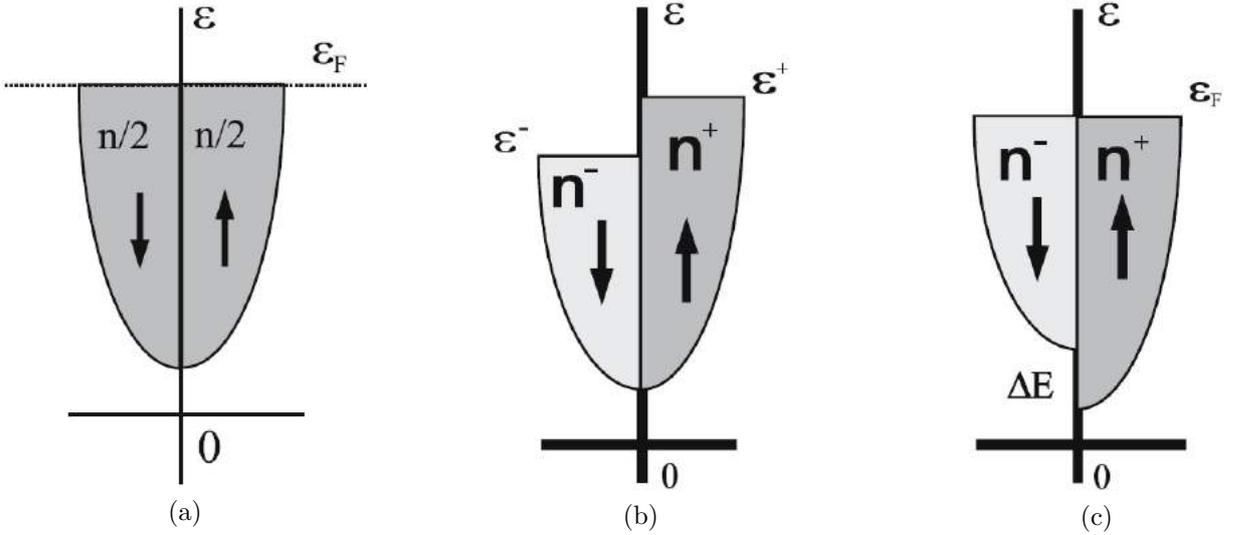


Figura 2.9 – (a) Densidade de estados não magnética dividida em duas subbandas para as duas direções de spin: $n = n^+ + n^-$, sendo n^+ e n^- os números de ocupação para spin- \uparrow e spin- \downarrow respectivamente e $\frac{n}{2} = \int_0^{\epsilon_F} N(\epsilon)d\epsilon$. (b), (c) Densidade de estados desdobradas em virtude do campo molecular H_m . ϵ^+ e ϵ^- são as energias de Fermi deslocadas para spin- \uparrow e spin- \downarrow na devida ordem. A diferença entre essas energias $\Delta E = \epsilon^+ - \epsilon^-$ é chamada *energia de campo molecular* ou *energia de desdobramento de banda*. Figuras extraídas da Ref. [47].

O tratamento de aproximação de campo médio dado a momentos magnéticos locais é estendido a momentos magnéticos deslocalizados¹³ conforme a *teoria de Stoner*. A Figura 2.9a [47] ilustra a densidade de estados paramagnética, para uma banda de elétrons de condução, dividida em duas subbandas idênticas: uma para spin- \uparrow e outra spin- \downarrow na ausência de um campo magnético. Dentre os mecanismos de energia de acoplamento entre os momentos magnéticos que conduzem a transição de fase de um ordenamento magnético, a interação de troca itinerante, existente nos metais, é aquela entre elétrons da banda de condução com seus spins polarizados. Tal interação de troca ocorre por efeito da interação de Coulomb, cuja energia é $U\hat{n}_\uparrow\hat{n}_\downarrow$, na qual $\hat{n}_\sigma = \hat{a}_\sigma^+\hat{a}_\sigma$ é o operador de número de partícula para um elétron de spin σ , sendo:

$$\hat{a}_\sigma^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{a}_\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

os operadores de criação e aniquilação, de modo que:

$$\hat{n}_\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

com os autovalores 1 (partículas presentes) e 0 (estado de vácuo) [48]. O campo molecular, cuja origem vem da interação de troca, magnetiza os elétrons da banda de condução

¹³ Os portadores dos momentos magnéticos deslocalizados devem obedecer à estatística de Fermi-Dirac.

em razão do paramagnetismo de Pauli¹⁴. Isso porque a suscetibilidade paramagnética de Pauli, como será provado mais adiante, é maior quando as bandas de condução são mais estreitas, porquanto a densidade de estados na energia de Fermi é alta. Quando a densidade de estados é suficientemente alta, as bandas de elétrons de condução se desdobram espontaneamente em spin. A magnetização resultante dos elétrons da banda de condução, por sua vez, produz o campo molecular. Tal mecanismo de regeneração positiva, ilustrado nas Figuras 2.9b-2.9c [47], conduz o metal a uma transição de fase ferromagnética espontânea. Observa-se que a presença de um campo molecular promove um deslocamento da energia de Fermi do estado paramagnético para novos valores ε_F^+ e ε_F^- para as bandas de spin- \uparrow e spin- \downarrow respectivamente, o que leva a novos números de ocupação n_\uparrow e n_\downarrow ¹⁵. Contudo, a energia de Fermi é a energia do estado mais ocupado e, portanto, precisa ser a mesma para ambas as direções de spin. Como resultado, uma redistribuição de elétrons e um conseqüente deslocamento mútuo das duas subbandas ocorrem, levando a uma diferença nos números de ocupação para spin- \uparrow e spin- \downarrow . Isto posto, o campo molecular aplicado aos elétrons da banda de condução pode ser reescrita como:

$$H_m = \mathcal{I}\zeta \quad (2.20)$$

[49], na qual \mathcal{I} é o parâmetro de campo molecular e ζ é a magnetização dada pela diferença entre n_\uparrow e n_\downarrow que H_m produz, ou seja:

$$\zeta = n_\uparrow - n_\downarrow \quad (2.21)$$

[49]. O número de partícula para um elétron de spin σ é dado pela integral de todos os estados ocupados e é assumido que a densidade dos estados $N(\varepsilon)$ é a mesma para ambas as direções de spin. A $T = 0$, o limite superior é tomado como a energia de Fermi. Assim sendo, tem-se:

$$n_\sigma = \int_0^{\varepsilon_{F\sigma}} N(\varepsilon)d\varepsilon \quad (2.22)$$

na qual $\varepsilon_{F\sigma}$ são as energias de Fermi deslocadas¹⁶ [49]. Portanto, assumindo uma banda parabólica, onde $N(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$, tais energias de Fermi estão relacionadas com a magnetiza-

¹⁴ O paramagnetismo, bem como o diamagnetismo, em metais no modelo de elétron livre é tratado no Apêndice A, Seção A.1.

¹⁵ Na Figura 2.9, esses novos números de ocupação são chamados n^+ para spin- \uparrow e n^- para spin- \downarrow .

¹⁶ Na Figura 2.9, essas energias estão nominadas ε^+ para spin- \uparrow e ε^- para spin- \downarrow .

ção pela equação:

$$\frac{\varepsilon_{F\uparrow,\downarrow}}{\varepsilon_F} = (1 \pm \zeta)^{\frac{2}{3}} \quad (2.23)$$

(+ e - para spin- \uparrow e spin- \downarrow respectivamente) [47, 49]. A energia total do movimento do elétrons no campo molecular, produzindo a magnetização resultante, é dada por:

$$E(\zeta) = E_K + E_m \quad (2.24)$$

sendo:

$$E_K = \int_0^{\varepsilon_{F\uparrow}} \varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_{F\downarrow}} \varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$E_m = -\mathcal{I} \int_0^{\zeta} \zeta' d\zeta'$$

a energia cinética e a energia de campo magnético respectivamente [49]. Como resultado, a $T = 0$, obtém-se a denominada *suscetibilidade de Stoner*:

$$\chi = 1 / \frac{d^2 E}{d\zeta^2} = \frac{\chi_P}{1 - \mathcal{I}N(\varepsilon_F)} \quad (2.25)$$

para $\zeta \rightarrow 0$, onde $\chi_P = 2\mu_B^2 N(\varepsilon_F)$ é a suscetibilidade de Pauli. Observa-se que há uma instabilidade dos elétrons interagentes da banda de condução contra a formação de um momento magnético (ordem ferromagnética espontânea) quando $\mathcal{I}N(\varepsilon_F) > 1$ [50] e uma divergência quando $\mathcal{I}N(\varepsilon_F) = 1$. Nota-se, ainda, que, como \mathcal{I} é apenas uma constante, uma possível transição de fase magnética depende apenas da densidade de estados no nível de Fermi, o que implica que bandas suficientemente estreitas são necessárias para originar uma grande densidade de estados¹⁷ [50]. Desse modo, a condição para o aparecimento de tal *ferromagnetismo de banda* (também denominado *ferromagnetismo itinerante*) obedece ao *critério de Stoner*:

$$\mathcal{I}N(\varepsilon_F) \geq 1 \quad (2.26)$$

sendo \mathcal{I} agora nominado *parâmetro de Stoner*. Por outro lado, verifica-se que a suscetibilidade de Stoner, também chamada *suscetibilidade de Pauli aumentada*, é melhorada quando $\mathcal{I}N(\varepsilon_F) < 1$. Isso significa que a Equação 2.25 expressa que, quando a densidade de estados é alta, mas não o suficiente para causar o ferromagnetismo espontâneo, a resposta paramagnética ao campo molecular experimenta um ganho:

$$S = [1 - \mathcal{I}N(\varepsilon_F)]^{-1} \quad (2.27)$$

¹⁷ Razão pela qual o magnetismo de banda ocorre apenas nos metais de transição 3d e actínídeos 5f.

este chamado *fator de aumento de Stoner*. Materiais com esse comportamento, como o paládio e a platina, estão na iminência de uma quebra de simetria, resultando na transição de fase ferromagnética itinerante.

O conceito de simetria e de parâmetro de ordem como graus coletivos fundamentais de liberdade são abordados fenomenologicamente pela *teoria de Landau*. Esta também é uma teoria de campo médio em que um campo de troca idêntico é sentido por todos os spins vizinhos, considerando apenas argumentos de simetria do parâmetro de ordem. A teoria, ainda, trata da transição de fase ferromagnética de segunda ordem apenas na vizinhança da temperatura crítica, na qual a magnetização é pequena alinhada a um campo magnético externo qualquer. Assim sendo, na ausência de um campo magnético externo, a energia livre para um ferromagneto como uma função da magnetização espontânea, m , permanece invariante sob operação de inversão geral de spin: $S_i \rightarrow -S_i \Rightarrow m \rightarrow -m$, $\forall i$, ou seja, $\mathcal{F}(m) = \mathcal{F}(-m)$. Graças a essa simetria de reversão do parâmetro de ordem, a energia livre para um ferromagneto é expandida analiticamente em termos da magnetização espontânea¹⁸:

$$\mathcal{F}(m, t) = \mathcal{F}_0 + a_2(t)m^2 + a_4m^4 \quad (2.28)$$

na qual \mathcal{F}_0 e a_4 são constantes¹⁹ e a_2 dependente apenas da temperatura. A condição para o estado fundamental – ou seja, para o equilíbrio térmico – é a minimização da energia livre da Equação (2.28): $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m} = 0$. A dependência da energia livre de Landau²⁰, \mathcal{F} , com a magnetização está plotada na Figura 2.10 [44] para diferentes valores de a_2 . Verifica-se na Figura 2.10a que o sistema está na fase paramagnética quando $a_2 > 0$, uma vez que não existe magnetização espontânea nessa condição: o valor mínimo de \mathcal{F} ocorre em $m = 0$. O equilíbrio da magnetização continua nulo para o caso $a_2 = 0$, como ilustra a Figura 2.10b, e observa-se que \mathcal{F} é muito plana na origem. Assim, $a_2 = 0$ corresponde ao ponto crítico $T = T_C$, no qual uma magnetização espontânea surge; logo, pode-se dizer que:

$$a_2(t) \equiv \tilde{a}_2 t = \tilde{a}_2 \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right) \quad (2.29)$$

[44], na qual $\tilde{a}_2 > 0$ é uma constante independente da temperatura e t é a temperatura reduzida: $t \equiv (T - T_C)/T_C$. Em conseqüência, o sistema está na fase ferromagnética,

¹⁸ A série da Equação (2.28) não contém potência ímpar de M , porque não há diferença de energia entre os spins \uparrow e \downarrow [39].

¹⁹ Na Equação (2.28), atribui-se $a_4 > 0$ como condição física de limitar a magnetização, o que despreza ordens superiores a $\mathcal{O}(4)$, para que não altere o comportamento crítico do sistema [44]. Se a_4 não for positivo, a energia livre diminuirá de forma indefinida à proporção que $|m|$ aumentará, levando a uma instabilidade [36].

²⁰ É importante notar que a energia livre de Landau não é a energia livre termodinâmica $F = F(m, T)$, na qual a equação de estado é $m = m(h, T)$, uma vez que $\mathcal{F}(m, t)$ é a energia de estado quando m é forçado a ter um valor particular [51].

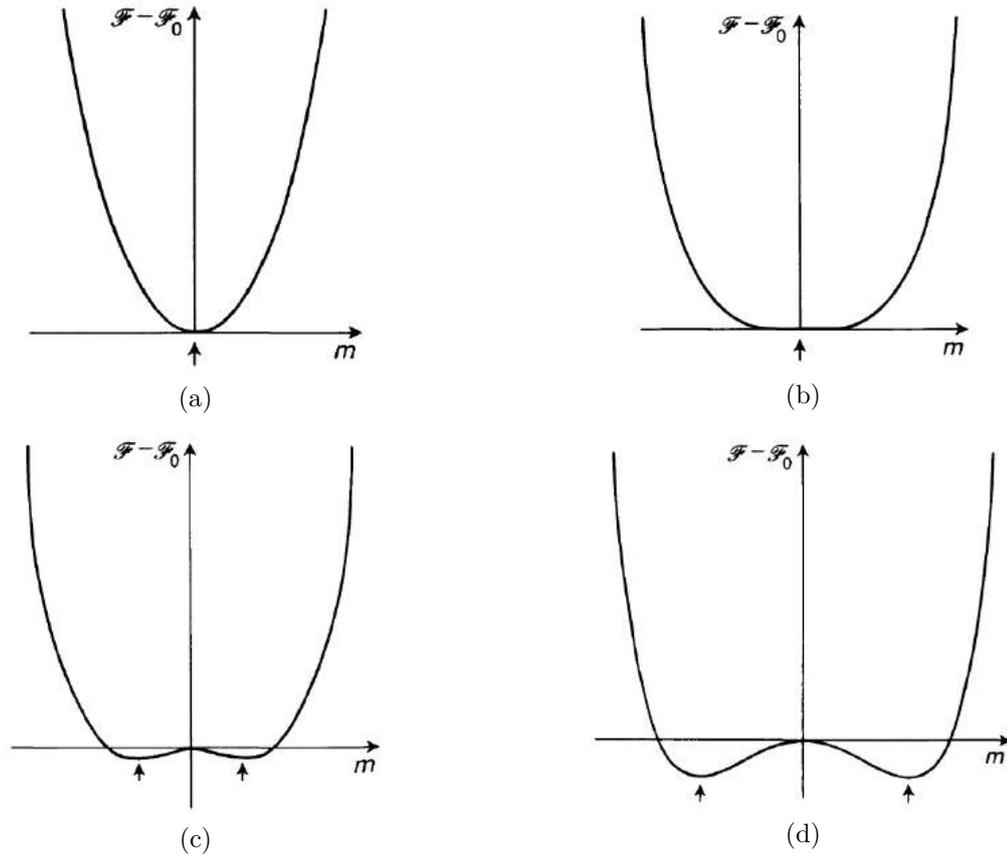


Figura 2.10 – Dependência da energia livre de Landau com a magnetização para valores decrescente de a_2 : (a) $a_2 > 0$, (b) $a_2 = 0$, (c) $a_2 \lesssim 0$, (d) $a_2 < 0$. Figuras reproduzidas da Ref. [44].

ou melhor, abaixo do ponto crítico quando $a_2 < 0$, dado que a energia livre mínima corresponde a um valor finito da magnetização m_0 , este aumentando à medida que a_2 diminui, como mostram as Figuras 2.10c-2.10d. Como consequência da simetria física, dois mínimos, $+m_0$ e $-m_0$, emergem da magnetização nula, que compreendem dois estados que coexistem. Todavia, apesar da energia livre ser invariante sob a inversão global de sinal do spin, o estado de equilíbrio não tem tal simetria e, por isso, apenas um dos estados corresponde a um sistema físico [36]. A tal fenômeno, dá-se o nome de *quebra de simetria espontânea*. Próximo a T_C , a magnetização pode, então, ser escrita como:

$$m = \sqrt{\frac{\tilde{a}_2}{2a_4}}(T_C - T)^{\frac{1}{2}} \quad (2.30)$$

Em contrapartida, na presença de campo magnético externo, h , a expansão da energia livre de Landau fica:

$$\mathcal{F}(m, t) = \mathcal{F}_0 + \tilde{a}_2 t m^2 + a_4 m^4 - h m \quad (2.31)$$

[44]. A minimização da energia livre de Landau resulta em:

$$m^2 = \frac{1}{4a_4} \frac{h}{m} - \frac{\tilde{a}_2}{2a_4} (T_C - T) \quad (2.32)$$

A partir dessa equação, o gráfico $\frac{h}{m}$ vs. m^2 das isotermas em torno de T_C , chamado *gráfico de Arrott* [52], determina experimentalmente a temperatura crítica de sistemas ferromagnéticos. Como pode ser observado na Figura 2.11 [52], a isoterma que passa na origem do gráfico corresponde à temperatura de Curie. No entanto, como a teoria de Landau não inclui nenhuma flutuação do parâmetro de ordem na transição magnética, a Equação (2.32) só pode ser aplicada para a teoria de campo médio. Sendo assim, a alternativa para sistemas ferromagnéticos que não obedecem a teoria de campo médio é o *gráfico de Arrott-Noakes*, obtido pela equação:

$$\left(\frac{H}{M}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \frac{T - T_C}{T_1} + \left(\frac{M}{M_1}\right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (2.33)$$

sendo T_1 , M_1 , γ e β constantes²¹ [53].

A teoria de Landau também é estendida à transição de fase de ordenamento magnético itinerante. Verifica-se que a equação das isotermas magnéticas de sistemas fracamente itinerantes dentro da teoria de Stoner:

$$\left(\frac{M(H, T)}{M(0, 0)}\right)^3 - \frac{M(H, T)}{M(0, 0)} \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) = \frac{2\chi_0 H}{M(0, 0)} \quad (2.34)$$

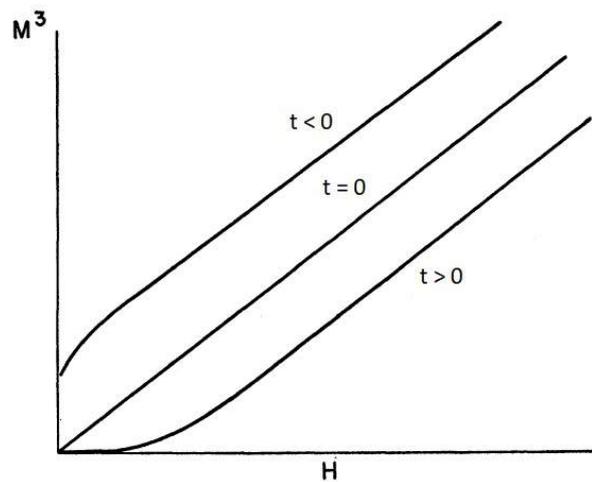


Figura 2.11 – Gráfico de Arrott: Observa-se que a isoterma que passa na origem corresponde à temperatura crítica, uma vez que a temperatura reduzida $t \equiv (T - T_C)/T_C$ é nula. Gráfico adaptado da Ref. [52].

²¹ As constantes γ e β são chamadas expoentes críticos, cuja definição é abordada na Subseção 2.2.4. (Não confundir β dessa equação com o β da Equação (2.13).)

[50] – que descreve o comportamento da temperatura finita da suscetibilidade e do momento magnético e representa os gráficos lineares de Arrott, na qual:

$$T_c^2 = T_F^2(\mathcal{I}N(\varepsilon_F) - 1)$$

e a dependência da temperatura do momento magnético são dadas por:

$$\frac{M}{M_0} = 1 - \left(\frac{T^2}{T_c^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

[50] – é equivalente à expansão de Landau da energia livre de um ferromagneto²²:

$$\mathcal{F}(M) = \frac{A}{2}M^2 + \frac{B}{4}M^4 - MH \quad (2.36)$$

em que:

$$A = -\frac{1}{2\chi_0} \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) \quad B = \frac{1}{2\chi_0 M_0^2}$$

sendo χ_0 e M_0 a suscetibilidade e o momento magnético no equilíbrio respectivamente [50].

Embora as teorias de campo médio descrevam fenomenologicamente a transição de fase de ordenamento magnético, todas são consideradas como obtidas a partir de um modelo simples das interações de troca entre os momentos magnéticos, assumindo que estes interagem entre si igualmente no sistema físico. Contudo, tal suposição leva a valores de expoentes críticos independentes da dimensionalidade da rede cristalina²³. Isto posto, um modelo microscópico mais realista que descreve o alinhamento dos momentos magnéticos locais de vários ferromagnetos, nos quais os spins de tais sistemas são tratados pela mecânica quântica²⁴, é dado pelo Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -J_z \sum_{i,j} S_i^z S_j^z - J_\perp \sum_{i,j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - H \sum_i S_i^z \quad (2.37)$$

[44], onde x , y e z são os eixos cartesianos no espaço de spin. Para $J_z = J_\perp$, a Equação (2.37) torna-se o Hamiltoniano básico do *modelo de Heisenberg*:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - H \sum_i S_i^z \quad (2.38)$$

²² Nota-se que:

$$\left(\frac{M(H, T)}{M(0, 0)}\right)^3 - \frac{M(H, T)}{M(0, 0)} \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) - \frac{2\chi_0 H}{M(0, 0)} = 0 = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M}$$

Substituindo a Equação (2.35) na expressão acima e integrando-a em seguida, recupera-se a Equação (2.36).

²³ Como as teorias de campo médio ignoram efeitos de correlação e flutuações, todas descrevem corretamente apenas sistemas físicos com $d \geq 4$, prevendo, assim, expoentes críticos corretos. No entanto, graças à *universalidade*, as teorias de campo médio oferecem soluções para todos os casos de interações de longo alcance, o que inclui também sistemas com $d < 4$.

²⁴ Isto é, por substituir o spin pelo operador quântico.

[44], em que a energia de troca positiva, $J > 0$, favorece o alinhamento paralelo dos spins, ou melhor, o ordenamento ferromagnético²⁵. O primeiro termo é responsável pela interação entre os spins vizinhos localizados mais próximos i e j e pelos efeitos cooperativos, possibilitando a transição de fase; enquanto o segundo se refere ao campo magnético externo, H , que influencia o ordenamento dos spins, assumindo que tal campo é aplicado apenas ao longo de uma das direções espaciais. \mathbf{S}_i é um operador de spin no sítio i tridimensional – tendo, portanto, componentes (S_i^x, S_i^y, S_i^z) – e satisfaz relações de comutação que podem ser escrito simbolicamente como $\mathbf{S} \wedge \mathbf{S} = i\mathbf{S}$ [54]. Assim sendo, os spins são permitidos apontar em todas as direções, levando a soma $\sum_{i,j}$ sobre os vizinhos mais próximos a ser considerada sobre uma rede d -dimensional, o que significa que o Hamiltoniano da Equação (2.38) depende da rede cristalina. A transição de fase magnética ocorre apenas a temperatura nula, exceto quando $d > 2$.

Apesar do modelo de Heisenberg expresso pelo Hamiltoniano da Equação (2.38) descrever sistemas magnéticos inteiramente isotrópicos no espaço de fase, o *modelo de Ising*, o seu caso particular, é altamente anisotrópico no espaço de spin. Para $J_{\perp} = 0$ na Equação (2.37), é obtido o Hamiltoniano básico do modelo de Ising de spin $\frac{1}{2}$ de vizinhos mais próximos:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad (2.39)$$

[44], em que $S_i = \pm 1$, isto é, a dimensionalidade de spin é unidimensional ($D = 1$), sendo capaz, portanto, de apontar apenas para uma direção (o eixo z por exemplo) e de assumir uma das duas orientações discretas $+1$ (para cima) ou -1 (para baixo)²⁶. A transição de fase magnética ocorre apenas a temperatura nula no caso especial de uma rede unidimensional ($d = 1$), visto que a ordem de longo alcance não é possível ocorrer a temperaturas finitas, graças à perda dos efeitos coletivos. Embora seja mais difícil, a transição de fase magnética a $T > 0$ do modelo de Ising bidimensional ($d = 2$) em campo magnético nulo geralmente é resolvida pelo *método de matriz de transferência*²⁷, ao passo que, para o caso de dimensões maiores que quatro ($d > 4$), o modelo é solucionado por teoria de campo médio. Por outro lado, o modelo de Ising bidimensional na presença de um campo magnético externo aplicado e o modelo de Ising tridimensional ($d = 3$), com e sem campo magnético, permanecem sem solução.

Outro caso particular do modelo de Heisenberg é o *modelo XY*, cujo Hamiltoniano

²⁵ Para $J < 0$, o ordenamento é antiferromagnético, ou seja, o alinhamento dos spins é antiparalelo. A Equação (2.38) torna-se o Hamiltoniano de um paramagneto quando $J = 0$, o que significa que não há interação entre os spins, tampouco efeitos cooperativos.

²⁶ Ocorre em compostos ferromagnetos uniaxiais ou de eixo fácil.

²⁷ Ver Refs. [44, 55].

básico é expresso por:

$$\mathcal{H} = -J_{\perp} \sum_{i,j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - H \sum_i S_i^z \quad (2.40)$$

[44], obtido fazendo $J_z = 0$ na Equação (2.37). Aqui, os spins S_i são vetores *quantum* mecânicos bidimensionais. Esse modelo descreve magnetos com magnetização fácil no plano xy , no qual as duas direções são equivalentes, e, a depender da direção do campo magnético externo aplicado, é classificado como:

- modelo XY em campo transversal ou modelo XY transversal: quando o campo magnético é aplicado paralelo ao eixo z ;
- modelo Y em campo longitudinal: quando o campo magnético é aplicado paralelo ao plano xy [56].

Similarmente ao modelo de Heisenberg, a transição de fase magnética a temperaturas finitas no modelo XY ocorre para $d > 2$.

2.2.3 Transição de fase quântica

Usualmente, é denominada transição de fase quântica a transição contínua que ocorre a $T = 0$ entre diferentes fases quânticas em função de algum parâmetro físico externo não térmico, como pressão, campo magnético e concentração de dopantes. Conforme já abordado, tal transição de fase separa uma fase ordenada de outra, desordenada e é proveniente de flutuações quânticas. Estas divergem no ponto crítico de zero absoluto, nominado *ponto crítico quântico* (QCP), e tornam-se invariantes escalares no espaço e tempo. Como consequência, origina-se o comportamento de lei de potência da linha de declive de temperatura nas proximidades do QCP que depende da diferença entre o parâmetro de controle, r , e o ponto crítico, r_c .

Um diagrama de fase generalizado para o caso de uma fase ordenada em temperatura finita, $T > 0$, é apresentado na Figura 2.12 [57], no qual pode existir a ordem de longo alcance. Observa-se que a interação das flutuações do parâmetro de ordem clássicas e quânticas divide o diagrama em duas fases, a depender da excitação dominante. Primeiramente, verifica-se uma linha de transição de fase de segunda ordem a temperatura finita que decai como $T_c \sim |r - r_c|^{\psi}$ até o ponto crítico, r_c , que contorna a fase ordenada. Na vizinhança dessa linha, a frequência típica, ω_{tip} , em que o grau de liberdade de longo alcance flutua, satisfaz:

$$\hbar\omega_{tip} \ll k_B T_c \quad (2.41)$$

[58], onde $\hbar\omega_{tip}$ é a energia típica das flutuações de parâmetro de ordem de longo alcance. Sob essas condições, a faixa rachurada no entorno dessa linha é governada por flutuações térmicas, sendo assim denominada *crítica clássica*, mesmo que os efeitos quânticos sejam importantes em curtas escalas de comprimento. Observa-se que essa região torna-se mais estreita à medida que a energia diminui e converge para o ponto crítico quântico, r_c . Isso era de se esperar, já que as flutuações térmicas congelam no estado fundamental, $T = 0$, em contraste com as flutuações quânticas. A escala de energia característica dessas flutuações acima do estado fundamental, Δ , desaparece na criticalidade, conforme $r \rightarrow r_c$, como:

$$\Delta \sim J|r - r_c|^{\nu z} \quad (2.42)$$

sendo J a escala de energia de um acoplamento característico e $z\nu$ um expoente crítico [58].

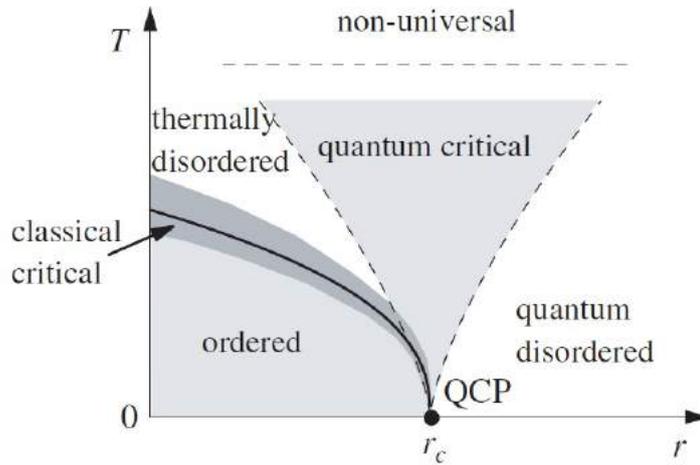


Figura 2.12 – Diagrama de fase de uma transição de fase quântica de segunda ordem em função de um parâmetro de controle não térmico r . A linha sólida limita as fases ordenada e desordenada e decai obedecendo à lei de potência $T_c \sim |r - r_c|^\psi$, na qual o expoente ψ é o *expoente crítico de mudança*. A vizinhança dessa tem comportamento crítico clássico. As linhas pontilhadas, dadas por $T \sim |r - r_c|^{\nu z}$, limitam a regime crítico quântico. Diagrama retirado da Ref. [57].

O critério da Equação 2.41 mostra que as flutuações críticas de uma transição de fase contínua a $T_c = 0$ requerem uma descrição estatística quântica. Ademais, as considerações acima revelam que a transição de fase quântica contínua influencia o sistema a $T > 0$, acoplando ambos os regimes clássico e quântico. Observa-se que, como a divergência do comprimento de correlação, ξ , na criticalidade é lida como:

$$\xi \sim |r - r_c|^{-\nu} \quad (2.43)$$

[58], a energia característica das flutuações escala com ξ como:

$$\Delta \sim \xi^{-z} \quad (2.44)$$

Em contraste com as transições de fase clássicas contínuas, as correlações, no caso quântico, vai para o infinito ao longo da direção de tempo imaginário $\tau = 1/k_B T$ quando $T \rightarrow 0$ [58], que escala com o comprimento de correlação como:

$$\tau \sim \frac{1}{T} \sim \xi^z \quad (2.45)$$

Observa-se, portanto, que a direção de tempo imaginário age como uma dimensão extra. Isto posto, a *dimensionalidade efetiva*, d_{eff} , para um sistema quântico d -dimensional próximo a uma transição de fase quântica é $d_{eff} = d + z$, em que z é o *expoente crítico dinâmico*, este definido pela escala da frequência, ω , com o vetor de onda, k , $\omega \sim k^z$ e que caracteriza a anisotropia do sistema clássico. Graças a tal comportamento como um sistema clássico d_{eff} -dimensional, mecanismos para resolver problemas de pontos críticos a $T > 0$ podem ser, portanto, generalizados para aqueles de fenômenos críticos quânticos.

Analisando, ainda, o diagrama da Figura 2.12, vê-se que a fase desordenada a temperatura finita obedece a três regimes muito distintos entre si:

- Desordem quântica (T baixo, $r > r_c$): Dominado por flutuações quânticas, sendo caracterizado por excitações de quasipartículas bem definidas, os efeitos térmicos nesse regime são desprezíveis e a singularidade crítica é interrompida pelo desvio de parâmetro de ordem desde a criticalidade;
- Termicamente desordenado ($T > T_c$, $r < r_c$): Caracterizado pela destruição da fase ordenada de longo alcance, principalmente, pelas flutuações de parâmetro de ordem térmicas, embora as *quasi*-partículas ainda estejam bem definidas em escalas intermediárias;
- Crítico quântico (T alto, acima de r_c): Regime dominado pelos dois tipos de flutuações de parâmetro de ordem, térmica e quântica, e, assim, seus limites de “*crossovers*” obedecem à condição $k_B T > \hbar \omega_{typ} \sim |r - r_c|^{\nu z}$; é caracterizado pela substituição das *quasi*-partículas das fases estáveis por um espectro contínuo crítico de excitações térmicas não convencional no estado fundamental crítico quântico, o que leva a propriedades dependentes da temperatura de lei de potência não convencional.

O regime “crítico quântico” é interrompido a altas temperaturas quando a energia térmica excede as escalas de energia microscópica. É importante enunciar que no caso de uma transição de fase quântica magnética em sistemas metálicos, o regime de “desordem quântica” é o comportamento de líquido de Fermi²⁸, este caracterizado por um paramagnetismo independente da temperatura.

²⁸ Líquido de Fermi é um líquido quântico de férmions interagentes a temperaturas suficientemente baixas, abaixo da temperatura de Fermi. A teoria que o descreve é abordado na Subseção 2.3.2.

Um tratamento teórico baseado na metodologia de grupo de renormalização para a transição de fase quântica contínua entre um líquido de Fermi e um estado ordenado magneticamente em sistemas de férmions itinerantes foi desenvolvido por Hertz-Millis²⁹ [59, 60], cujo modelo origina o diagrama ilustrado na Figura 2.13. A teoria assume que o comportamento coletivo perto da transição é caracterizado por um campo de parâmetro de ordem, ϕ , mantendo apenas as suas flutuações de baixa energia. Dessa forma, a *ação Euclidiana efetiva*, \mathcal{S} , pode ser expandida em potências e gradientes de ϕ com coeficientes espacialmente locais. Para ferromagnetos ($z = 3$), a ação efetiva do modelo é expressa por:

$$\mathcal{S} = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} T \sum_{\omega_n} \frac{1}{2} \left[k^2 + \gamma \left| \frac{\omega_n}{k} \right| + r \right] |\phi_\alpha(k, \omega_n)|^2 + \frac{g_0}{4!} \int d^d x d\tau (\phi_\alpha^2(x, \tau))^2 \quad (2.46)$$

para o caso em que o vetor de onda de ordenação, \mathbf{Q} ($= 0$ para ferromagnetos), conecta um conjunto de pontos $(d - 2)$ -dimensionais na superfície de Fermi [57], sendo:

- d a dimensão do sistema;
- k o vetor de onda;
- $\left| \frac{\omega_n}{k} \right|$ o termo de amortecimento das flutuações de parâmetro de ordem (no caso, da magnetização) pelo decaimento em pares partícula-buraco (amortecimento de Landau);
- $\tau = 1/k_B T = -i\Theta/\hbar$ tempo imaginário de decaimento das flutuações de spin, onde Θ é o tempo real.

Verifica-se que o primeiro termo na Equação (2.46) explana o amortecimento das flutuações, ao passo que a segunda, explica a auto-interação das flutuações de parâmetro de ordem, onde g_0 é o termo que descreve essas excitações de spin. Na fase ordenada, g_0 determina a magnitude do parâmetro de ordem [57] e o primeiro termo da ação da Equação (2.46) não se aplica, uma vez que ela será modificada em virtude do surgimento de um gap na estrutura de banda eletrônica [61]. O diagrama da Figura 2.13 exhibe que o regime de líquido de Fermi, identificado como **I**, é limitado por uma temperatura característica³⁰

²⁹ É importante mencionar que Stoner também desenvolveu o seu modelo de ferromagnetismo itinerante para descrever a transição ferromagnética quântica. Tal teoria comprovou-se ser aparentemente exata por Hertz, uma vez que este concluiu que a transição era genericamente contínua com expoentes críticos estáticos de campo médio [33]. (Embora a introdução de flutuações revela a falha da teoria de Stoner, por não permitir qualquer inclinação dos spins, excitações coletivas do sistema de spin também governam as propriedades a temperatura finita em sistemas itinerantes.) Millis, por sua vez, ampliou o modelo de Hertz, assumindo que todos os sistemas considerados estão acima de $d_{eff} > d_c^+$, sendo d_c^+ a dimensão crítica superior.

³⁰ Não confundir com a temperatura caracterísitca T^* de uma rede Kondo, discutida mais adiante.

$T^* \sim (r - r_c)^{z/2}$ [62]. É bom lembrar que tal regime possui flutuações na escala de ξ com energias muito maiores que $k_B T$, sendo, portanto, de caráter quântico, cuja física é governada pela teoria de Landau³¹. Os regimes **II** e **III** correspondem ao regime quântico crítico e diferenciam entre si pelo comportamento do comprimento de correlação, ξ . A linha de “crossover” que os separa se procede como $T \sim (r - r_c)^{z/(d+z-2)}$ [62]. O regime crítico clássico, já discutido, é identificado como **IV**, enquanto a fase magneticamente ordenada é apontada como **V**. Observa-se, ainda, que o regime quântico crítico se estende à fase ordenada, com comportamento característico para $T > T^*$, similar ao regime **II** [61].

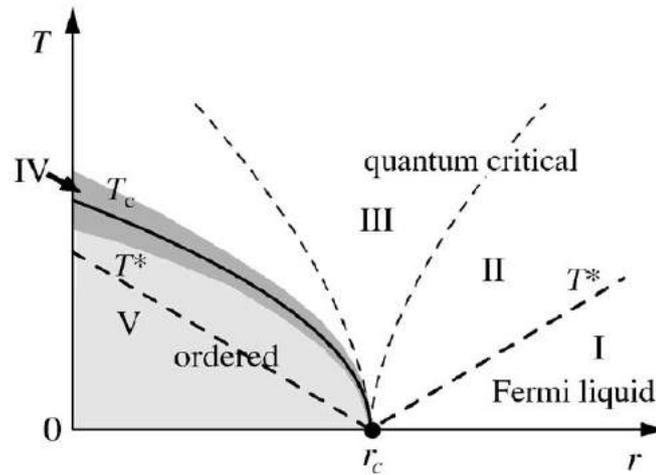


Figura 2.13 – Diagrama de fase de uma transição de fase quântica de segunda ordem em função de um parâmetro de controle não térmico r . O regime de líquido de Fermi está identificado como **I**, sendo limitado pela temperatura característica T^* . O regime quântico crítico corresponde às regiões **II** e **III** no diagrama, enquanto o regime crítico clássico é a região **IV**. A fase magneticamente ordenada é o regime identificado como **V**. Diagrama adaptado da Ref. [61].

Diferentemente do modelo de flutuação de spin de Hertz-Millis, a teoria de renormalização auto-consistente (SCR³²), proposta por Moriya [63, 64], baseia-se em um tratamento mais sistemático dos diferentes modos mutuamente acoplados das flutuações de spin de maneira auto-consistente, de maneira que a suscetibilidade dinâmica, $\chi(q, \omega)$, e a energia livre sejam calculadas simultaneamente³³. Na realidade, tal modelo de renormalização é uma aproximação auto-consistente do modelo de Hertz-Millis para o espalhamento das flutuações de spin³⁴.

Outra teoria comparável às teorias de Hertz-Millis e Moriya é aquela apresentada por Lonzarich [66]. Em tal teoria também auto-consistente, as flutuações de spin são utilizadas perto de um ponto crítico quântico ferromagnético. Lonzarich considerou tanto a flutuação transversal quanto o efeito da flutuação longitudinal em contraste com a teoria SCR, que apenas incluiu o primeiro tipo de flutuação de spin.

³¹ Ver Subseção 2.3.2.

³² SCR do inglês *self-consistent renormalization*.

³³ Ver Ref. [65]

³⁴ Segunda parcela da Equação (2.46).

2.2.4 Expoentes críticos e hipótese de escala em transições de fase contínua

Como já abordado, o comportamento singular nas proximidades do ponto crítico é descrito como uma lei de potência, cujos *expoentes críticos* são valores universais que descrevem a natureza da transição de fase contínua. As características que envolvem os expoentes críticos são obtidas por uma abordagem alternativa chamada *hipótese de escala*. Em tal hipótese, assume-se que a forma do potencial termodinâmico é uma função homogênea generalizada³⁵.

Escala crítica clássica

Seja um sistema de spins localizados em uma rede d -dimensional com sítios L em cada direção, de modo que existam $N = L^d$. Uma vez que a é a constante de rede, o volume do sistema é Na^d . Ao particionar essa rede em blocos de tamanho b , em unidades de a , substitui-se cada um dos spins b^d em um bloco por um spin de bloco único. Tal transformação de escala pelo fator arbitrário b leva a alteração na escala de todos os comprimentos nessa quantidade. Assim sendo, a transformação também mapeia as variáveis físicas reduzidas de tempo e campo magnético aplicado (t, h) para novos valores $(t' = b^{y_t}t, h' = b^{y_h}h)$. Forçando a função de partição a permanecer invariante à transformação, $Z_L(t, h) = Z_{L'}(t', h')$, onde $L' = L/b$ (em que $N' = L'^d$ é o número de spins de bloco), a parte singular da densidade de função da energia livre, f_s , na vizinhança do ponto crítico escala como:

$$f_s(t, h) = b^{-d} f_s(b^{y_t}t, b^{y_h}h) \quad (2.47)$$

[67]. Substituindo b pelas variáveis físicas reduzidas, ao tomar $b^{y_t} = 1/|t|$, obtém-se:

$$f_s(t, h) = |t/t_0|^{d/y_t} \Phi \left(\frac{h/h_0}{|t/t_0|^{y_h/y_t}} \right) \quad (2.48)$$

[68], em que $\Phi(x) \equiv f_s(\pm 1, x)$ é uma *função de escala*, t_0 e h_0 são constantes não universais de temperatura e de campo magnético na devida ordem, denominadas *fatores de escala* e y_t e y_h são autovalores de grupo de renormalização associados às variáveis físicas reduzidas t e h de temperatura e de campo magnético respectivamente:

$$t \equiv \frac{T - T_c}{T_c} \quad h \equiv \frac{H}{k_B T_c}$$

³⁵ Uma função $f(\mathbf{r})$ é dita como homogênea para todos os valores de um parâmetro λ se $f(\lambda\mathbf{r}) = g(\lambda)f(\mathbf{r})$, na qual $g(\lambda)$ é uma função não específica, mas não arbitrária, definida como $g(\lambda) = \lambda^p$, onde p é nominada *grau de homogeneidade*. Já uma função homogênea generalizada é aquela definida como $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^p f(x, y)$ ou de forma mais geral:

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda f(x, y)$$

Para um maior aprofundamento, recomenda-se a Ref. [45].

A partir da *lei de escala*, apresentada na Equação (2.48), os expoentes termodinâmicos do calor específico, C , do parâmetro de ordem, m , e da suscetibilidade do parâmetro de ordem, χ , de uma transição de fase clássica contínua quando $t \rightarrow 0$ são estes que seguem:

- Calor específico: O calor específico escala como $C \sim |t|^{-\alpha}$, onde α é o expoente crítico correspondente, dado por:

$$C \sim \left. \frac{\partial^2 f_s}{\partial t^2} \right|_{h=0} \propto |t|^{d/y_t-2} \implies \alpha = 2 - \frac{d}{y_t} \quad (2.49)$$

[68];

- Magnetização espontânea: Em $h = 0$, a magnetização espontânea escala como $m \sim |t|^\beta$, em que o expoente crítico β é expresso por:

$$m \sim \left. \frac{\partial f_s}{\partial h} \right|_{h=0} \propto (-t)^{(d-y_h)/y_t} \implies \beta = \frac{d-y_h}{y_t} \quad (2.50)$$

[68]; por outro lado, em $t = 0$, que corresponde à isotérmica crítica, a magnetização escala como $m \sim h^{1/\delta}$, uma vez que:

$$m \sim \frac{\partial f_s}{\partial h} = |t/t_0|^{(d-y_h)/y_t} \Phi' \left(\frac{h/h_0}{|t/t_0|^{y_h/y_t}} \right) \quad (2.51)$$

na qual, no limite $t \rightarrow 0$, $\Phi'(x) = x^{d/y_h-1}$ quando $x \rightarrow \infty$ [68], isto é:

$$m \sim \frac{\partial f_s}{\partial h} = |t/t_0|^{(d-y_h)/y_t} \left(\frac{h/h_0}{|t/t_0|^{y_h/y_t}} \right)^p \stackrel{t \rightarrow 0}{\therefore} \frac{d-y_h}{y_g} - p \frac{y_h}{y_g} = 0 \implies p = \frac{d}{y_h} - 1$$

(Ver Ref. [6].), o que leva a obter:

$$m \sim \left. \frac{\partial f_s}{\partial h} \right|_{t=0} \propto h^{\frac{d}{y_h}-1} \implies \delta = \frac{y_h}{d-y_h} \quad (2.52)$$

[68];

- Suscetibilidade magnética isotérmica: A suscetibilidade isotérmica escala no ponto crítico como $\chi \sim |t|^\gamma$, onde o expoente crítico correspondente, γ , é dado por:

$$\chi \sim \left. \frac{\partial^2 f_s}{\partial h^2} \right|_{h=0} \propto |t|^{(d-2y_h)/y_t} \implies \gamma = \frac{2y_h-d}{y_t} \quad (2.53)$$

[68].

Como tais expoentes críticos são dependentes dos autovalores de renormalização, existem identidades gerais que os relacionam, denominadas *relações de escala*. Duas dessas importantes relações:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (2.54)$$

$$\alpha + \beta(1 + \delta) = 2 \quad (2.55)$$

são chamadas *identidade de Rushbrook* e *identidade de Widom* respectivamente. A partir destas, obtém-se outra terceira importante relação:

$$\beta\delta = \beta + \gamma \quad (2.56)$$

Mais dois expoentes críticos podem, ainda, ser definidos: ν e η . Ambos envolvem a função de correlação, Γ . Similar ao caso da energia livre, a parte singular da função de correlação na região crítica escala como:

$$\Gamma(\mathbf{r}, t) = |t/t_0|^{2(d-y_h)/y_t} \Psi\left(\frac{\mathbf{r}}{|t/t_0|^{-1/y_t}}\right) \quad (2.57)$$

[68]. Conforme a Equação (2.8), a função de correlação decai exponencialmente ($\Gamma \sim \exp^{-\mathbf{r}/\xi}$) para \mathbf{r} suficientemente grande. Tal decaimento também corresponde a t grande. Adicionalmente, interações de longo alcance resultam em interações de campo médio, como já abordado. Diante disso, identifica-se da lei de escala da Equação (2.57) que $\xi \sim |t|^{-1/y_t}$, tal que:

$$\nu = \frac{1}{y_t} \quad (2.58)$$

Em contrapartida, em razão da divergência do comprimento de correlação, ξ , no ponto crítico ($t = 0$), qualquer outra escala de comprimento, como o parâmetro de rede ou o alcance de interação, é agora irrelevante. Isso significa que a forma de escala para a função de correlação depende apenas da distância de separação dos sítios de spin, de tal forma que $\Gamma(\mathbf{r}) \propto \mathbf{r}^{-2(d-y_h)}$ [68]. Comparando essa proporcionalidade com a Equação (2.9), o expoente η é definido:

$$\eta = d - 2y_h + 2 \quad (2.59)$$

Os expoentes críticos que correspondem à função de correlação de spins estão relacionados com os expoentes críticos das quantidades termodinâmicas através das identidades³⁶:

$$\alpha = 2 - d\nu \tag{2.60}$$

$$\gamma = \nu(2 - \eta) \tag{2.61}$$

A Equação (2.60), denominada *identidade de Josephson*, é uma *relação de hiper-escala*, porquanto a dimensionalidade espacial, d , aparece explicitamente. Diferentemente das identidades de Rushbrook e de Widom, que são válidas para expoentes críticos de diversas dimensionalidades espaciais, a relação de hiper-escala é verdadeira apenas para expoentes críticos de sistemas com $d \leq 4 = d_c$, esta dita como a dimensão crítica superior.

A Tabela 2.1 [44] resume os expoentes críticos para as classes de universalidade dos modelos de transição de fase magnética abordados na Subseção 2.2.2. É importante enunciar que a teoria de Landau reproduz os expoentes críticos da aproximação de campo médio.

Tabela 2.1 – Expoentes críticos para sistemas de diversas classes de universalidades.

Classe de universalidade	Simetria do parâmetro de ordem	α	β	γ	δ	ν	η
Ising $d = 2$	Escalar de 2 componentes	0	1/8	7/4	15	1	1/4
Ising $d = 3$	Escalar de 2 componentes	0,10	0,33	1,24	4,8	0,63	0,04
X-Y $d = 3$	Vetor bidimensional	0,01	0,34	1,30	4,8	0,66	0,04
Heisenberg $d = 3$	Vetor tridimensional	-0,12	0,36	1,39	4,8	0,71	0,04
campo médio		0	1/2	1	3	1/2	0

Dados obtidos da Ref. [44].

A equação de estado magnético pode ser escrita de tal maneira que sua forma de escala é evidenciada, por suprimir uma das suas variáveis, como a temperatura por exemplo. Assim sendo, é esperado que as isotermas entrem em colapso nos gráficos das formas de escala para as demais variáveis, \mathbf{m} vs. \mathbf{h} . A curva universal é dividida em dois ramos: uma para $T > T_c$ e outra para $T < T_c$. Tal método se torna muito útil para a obtenção experimental dos expoentes críticos em sistemas ferromagnéticos isolantes e

³⁶ A divergência do comprimento de correlação é responsável pela divergência das funções resposta. As duas condições de hipótese de homogeneidade necessárias para se obter uma identidade envolvendo o expoente ν são: (i) o comprimento de correlação, ξ , é uma função homogênea; (ii) na vizinhança do ponto crítico, ξ é o comprimento mais importante no sistema e é o único responsável por contribuições singulares para as quantidades termodinâmicas.

metálicos. Para encontrar a forma de escala para as variáveis de magnetização, \mathbf{m} , e de campo magnético externo, \mathfrak{h} , é necessário reescrever a Equação (2.51) como:

$$M(t, H) = |t|^{(d-y_h)/y_t} M\left(\frac{t}{|t|}, \frac{H}{|t|^{y_h/y_t}}\right) \quad (2.62)$$

Usando as Equações (2.50) e (2.52) para os expoentes críticos β e δ , obtém-se:

$$y_t = \frac{1}{\beta} \frac{d}{\delta + 1} \quad y_h = \delta \frac{d}{\delta + 1}$$

Substituindo essas expressões na Equação (2.62), os fatores de escala y_t e y_h são eliminados em favor dos expoentes β e $\beta\delta$:

$$M(t, H) = |t|^\beta M\left(\frac{t}{|t|}, \frac{H}{|t|^{\beta\delta}}\right) \quad (2.63)$$

Portanto, a *magnetização escalada* e o *campo magnético externo escalado* são, respectivamente, definidos como:

$$\mathbf{m} \equiv |t|^{-\beta} M(t, H) \quad (2.64)$$

$$\mathfrak{h} \equiv |t|^{-\beta\delta} H(t, M) \quad (2.65)$$

[44, 45]. Observa-se que o lado direito da Equação (2.63) é uma função apenas de \mathfrak{h} e do sinal de $T - T_c$ ($t/|t| = \pm 1$); logo, é permitido definir:

$$F_\pm(\mathfrak{h}) \equiv M(\pm 1, \mathfrak{h}) \quad (2.66)$$

[45]. Desse modo, a Equação (2.64) é reescrita em termos de \mathfrak{h} :

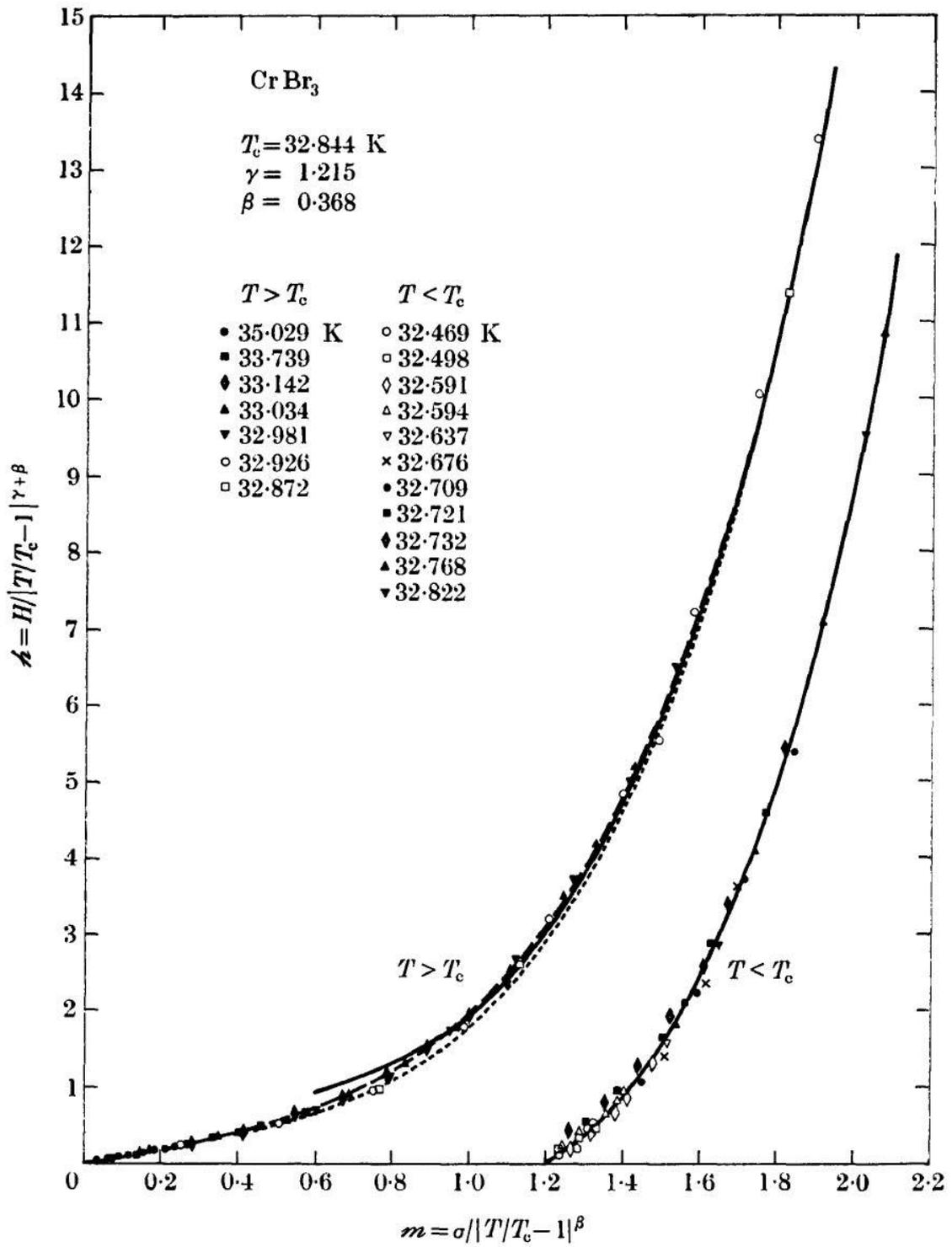
$$\mathbf{m} = F_\pm(\mathfrak{h}) \quad (2.67)$$

[45]. Similarmente, a Equação (2.65) é reescrito como:

$$\mathfrak{h} = f_\pm(\mathbf{m}) \quad (2.68)$$

onde a função $f_\pm(\mathbf{m})$ é o inverso da função $F_\pm(\mathfrak{h})$ [45].

A Figura 2.14 [45] apresenta os gráficos \mathbf{m} vs. \mathfrak{h} para os ferromagnetos CrBr_3 e Ni , nos quais é verificado o colapso das suas respectivas isotermas em um dos ramos da curva universal.



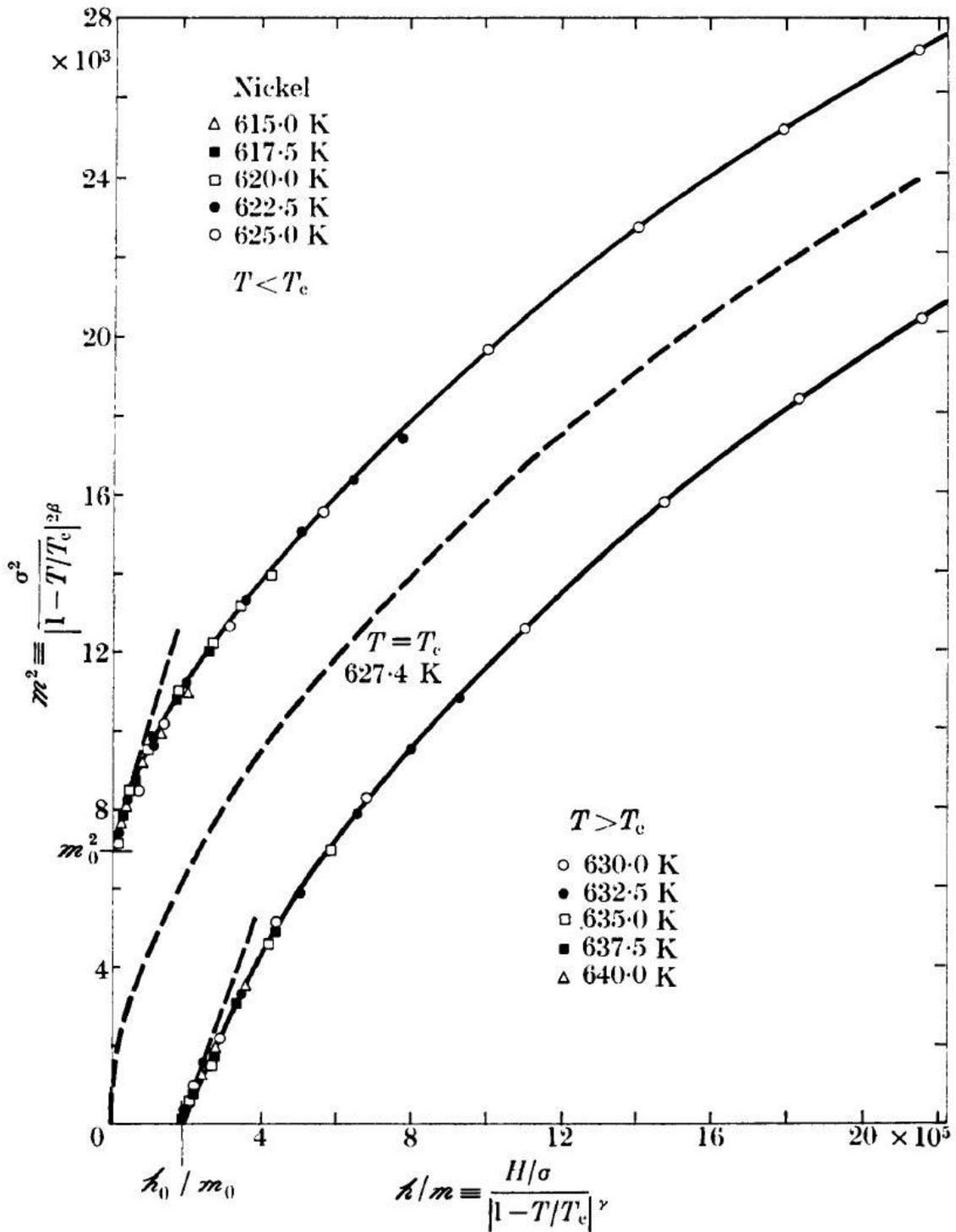


Figura 2.14 – (a) Gráfico h vs. m para o ferromagneto isolante CrBr_3 , usando sete isotermas supercríticas ($T > T_c$) e onze subcríticas ($T < T_c$) que recaem em duas isotermas distintas acima e abaixo de T_c . (b) Gráfico m^2 vs. h/m para o ferromagneto metálico Ni, onde observa-se que cinco isotermas supercríticas e cinco subcríticas recaem respectivamente em duas isotermas distintas acima e abaixo de $T_c = 627,4\text{K}$. Em ambos os gráficos, $\sigma \equiv M/M_0$. Gráficos reproduzidos da Ref. [45].

Escala crítica quântica

Diferentemente do caso crítico clássico, a criticalidade quântica é caracterizada pelo expoente dinâmico, z , uma vez que a direção de tempo imaginário age como uma dimensão, que torna-se infinita quando $T \rightarrow 0$, como já abordado anteriormente. À vista disso, as propriedades de escala do sistema quântico são idênticas àsquelas de um sistema clássico efetivo $(d+z)$ -dimensional. Assim sendo, o fator de reescalonamento, b , deve atuar nas direções de comprimento e de tempo, a fim de modificar as relações de homogeneidade para as transições de fase quântica contínuas. Adicionalmente, também em contraste ao caso clássico, o caso quântico possui a própria temperatura, T , como parâmetro de escala de flutuações, além do parâmetro de controle externo não térmico. Diante da explanação dada, a parte singular da densidade de função da energia livre, f_s , a temperatura finita, escala na vizinhança do ponto crítico como:

$$f_s(g, h, T) = b^{-(d+z)} f_s(b^{y_g} g, b^{y_h} h, b^{y_T} T) \quad (2.69)$$

na qual g mede a distância ao ponto crítico, $g \equiv (r - r_c)/r_c$ [69]. Naturalmente, ambas as direções de parâmetro, g e T , dão origem aos respectivos comprimentos de correlação $\xi_g \propto |g|^{-\nu}$, que corresponde às flutuações quânticas, e $\xi_T \propto T^{1/z}$, que está relacionado às flutuações térmicas³⁷, ambas as flutuações próximas à criticalidade. Em razão disso, $y_g = 1/\nu$, como no caso clássico, e $y_T = z$. Tomando $b^{y_g} = 1/|g|$, a lei de escala da Equação (2.69), torna-se:

$$f_s(g, h, T) = |g|^{(d+z)/y_g} f_s \left(1, \frac{h}{|g|^{y_h/y_g}}, \frac{T}{|g|^{y_T/y_g}} \right) = |g|^{\nu(d+z)} f_s \left(1, \frac{h}{|g|^{\nu y_h}}, \frac{T}{|g|^{\nu z}} \right) \quad (2.70)$$

[70]. Uma vez que a parte singular da densidade de energia livre, quando $g \rightarrow 0$, escala como $f_s \sim |g|^{2-\alpha}$ [6], obtém-se:

$$2 - \alpha = \nu(d + z) \quad (2.71)$$

que é a relação de hiper-escala para o caso quântico, esta satisfeita para $d+z < d_c^+$, sendo d_c^+ a dimensão crítica superior³⁸.

Da lei de escala apresentada na Equação (2.70), os expoentes críticos do parâmetro de ordem, m , e de sua suscetibilidade, χ , de uma transição de fase quântica contínua quando $g \rightarrow 0$ são estes que seguem:

³⁷ Dessa forma, o comprimento de correlação do sistema, ξ , corresponde ao mínimo dos comprimentos ξ_g e ξ_T , isto é, $\xi = \min\{\xi_g, \xi_T\}$.

³⁸ Na maioria dos casos, $d_c^+ = 4 - z$ [62].

- Magnetização espontânea: Em $h = 0$, a magnetização espontânea escala como $m \sim |g|^\beta$ [6], em que o expoente crítico β é expresso por:

$$m \sim \left. \frac{\partial f_s}{\partial h} \right|_{h=0} \propto |g|^{(d+z-y_h)/y_g} \implies \beta = \frac{d+z-y_h}{y_g} \quad (2.72)$$

em que $y_g = 1/\nu$; por outro lado, em $g = 0$, a magnetização escala como $m \sim h^{1/\delta}$ [6], uma vez que:

$$m \sim \frac{\partial f_s}{\partial h} = |g|^{(d+z-y_h)/y_g} \left(\frac{h}{|g|^{y_h/y_g}} \right)^p \quad (2.73)$$

na qual, no limite $g \rightarrow 0$,

$$\frac{d+z-y_h}{y_g} - p \frac{y_h}{y_g} = 0 \implies p = \frac{d+z}{y_h} - 1$$

o que leva a obter:

$$m \sim \left. \frac{\partial f_s}{\partial h} \right|_{g=0} \propto h^{\frac{d+z}{y_h}-1} \implies \delta = \frac{y_h}{d+z-y_h} \quad (2.74)$$

- Suscetibilidade magnética isotérmica: A suscetibilidade isotérmica escala como $\chi \sim |g|^\gamma$ [6], onde o expoente crítico correspondente, γ , é dado por:

$$\chi \sim \left. \frac{\partial^2 f_s}{\partial h^2} \right|_{h=0} \propto |g|^{(d+z-2y_h)/y_g} \implies \gamma = \frac{2y_h - d + z}{y_g} \quad (2.75)$$

em que $y_g = 1/\nu$.

Percebe-se que os expoentes críticos para o caso de transições quânticas são similares ao caso de transições clássicas, diferenciando apenas pela combinação $d+z$, que exerce a função de uma dimensão efetiva, sendo z independente dos demais expoentes críticos. Por inspeção, é fácil perceber que as relações:

$$\begin{aligned} \alpha + \beta + \gamma &= 2 && \text{(identidade de Rushbrooke)} \\ \delta - 1 &= \frac{\gamma}{\beta} && \text{(identidade de Widom)} \end{aligned} \quad (2.76)$$

também são válidas para as transições de fases quânticas.

Análogo ao caso clássico, a parte singular da função de correlação do parâmetro de ordem na vizinhança da criticalidade escala de forma similar à energia livre, posto que o comprimento de correlação escala como:

$$\xi = |g|^{-\nu} \Xi \left(\frac{h}{|g|^{\nu y_h}}, \frac{T}{|g|^{\nu z}} \right) \quad (2.77)$$

isto é, ξ possui a forma de uma função homogênea generalizada. Para transições de fase quânticas, a função de correlação decai com a distância entre os spins, \mathbf{r} , como:

$$\Gamma(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{\mathbf{r}^{d+z-2+\eta}} \quad (2.78)$$

[6], porquanto não existe escala de comprimento no ponto crítico, $g = 0$, quando o comprimento de correlação diverge e a dimensionalidade é d_{eff} . Desse modo, tomando o mesmo raciocínio para o caso clássico, define-se:

$$\eta = d + z - 2y_h + 2 \quad (2.79)$$

E, finalmente, mais duas relações podem ser expressas:

$$\gamma = \nu(2 - \eta)$$

$$2\beta = \nu(d + z - 2 + \eta) \quad (2.80)$$

esta última sendo definida como *identidade de Fisher* [6].

Dois regimes de flutuações críticas são definidos em virtude de $\xi = \min\{\xi_g, \xi_T\}$: $\xi_g < \xi_T$ e $\xi_g > \xi_T$. É importante perceber que, no primeiro regime, a densidade de energia livre escala predominantemente como $f_s \sim \xi_g^{-(d+z)}$, o que corresponde a $b = |g|^{-\nu}$; ao passo que as flutuações térmicas dominam as flutuações quânticas no segundo regime, o que leva a densidade de energia livre a escalar predominantemente como $f_s \sim \xi_T^{-(d+z)}$, que corresponde a $b = T^{-1/z}$. Isto posto, a campo magnético nulo, tem-se:

$$f_s(g, T) = |g|^{\nu(d+z)} \Upsilon_1 \left(\frac{T}{|g|^{\nu z}} \right) \quad (\text{regime de baixa temperatura, } \xi_g < \xi_T) \quad (2.81)$$

$$f_s(g, T) = T^{(d+z)/z} \Upsilon_2 \left(\frac{g}{T^{1/\nu z}} \right) \quad (\text{regime crítico quântico, } \xi_g > \xi_T) \quad (2.82)$$

Vê-se que $f_s(g, T)$ é bem definido para $g \rightarrow 0$ em ambos os regimes. Da lei de escala da Equação (2.82), a parte singular do calor específico escala, quando $g \rightarrow 0$, como:

$$C \sim T \left. \frac{\partial^2 f_s}{\partial T^2} \right|_{h=0} \propto T^{d/z} \quad (2.83)$$

A discussão acima revela que o comportamento de temperatura finita é governado por $T/|g|^{\nu z}$, uma vez que:

$$\frac{T}{|g|^{\nu z}} \begin{cases} \gg 1, & \text{regime crítico quântico} \\ \ll 1, & \text{regimes de fase estável} \end{cases} \quad (2.84)$$

[70]. Portanto, conclui-se que a relação $T \sim |g|^{\nu z}$ define linhas de “*crossover*” que separam o diagrama de fase em três regimes, como mostra a Figura 2.15 e como já discutido na subseção anterior. À vista disso, ainda para $h = 0$, é permitido fazer:

$$f_s(g, T) = |g|^{\nu(d+z)} \Upsilon_1 \left(\frac{T}{|g|^{\nu z}} \right) = T^{(d+z)/z} \Upsilon_3 \left(\frac{T}{|g|^{\nu z}} \right) \quad (2.85)$$

na qual $\Upsilon_1(x) = \Upsilon_3(x) \cdot x^{\nu/z}$ [70]. Assim, no regime quântico, $g \rightarrow 0$, vê-se que $f_s(g = 0, T) = T^{(d+z)/z} \cdot (\text{constante})$, o que leva também a deduzir:

$$C \sim T \left. \frac{\partial^2 f_s}{\partial T^2} \right|_{h=0} \propto T^{d/z} \quad (2.86)$$

[70], como esperado.

A Tabela 2.2 [62] apresenta os expoentes críticos quânticos das teorias de flutuações de spin discutidas na subseção anterior para sistemas ferromagnéticos itinerantes. O modelo de tais teorias é baseado na existência da hipótese de hiper-escala. A análise de escala para transições de fase quânticas magnéticas contínuas é uma extensão do formalismo de escala de Landau para o comportamento próximo à criticalidade de transições de segunda ordem. Acima da dimensão crítica superior, a teoria de Landau é correta e as flutuações de spin são fracas [62]. É importante enunciar que, em virtude da quebra da hiper-escala, esses expoentes críticos não possuem os valores universais previstos pela

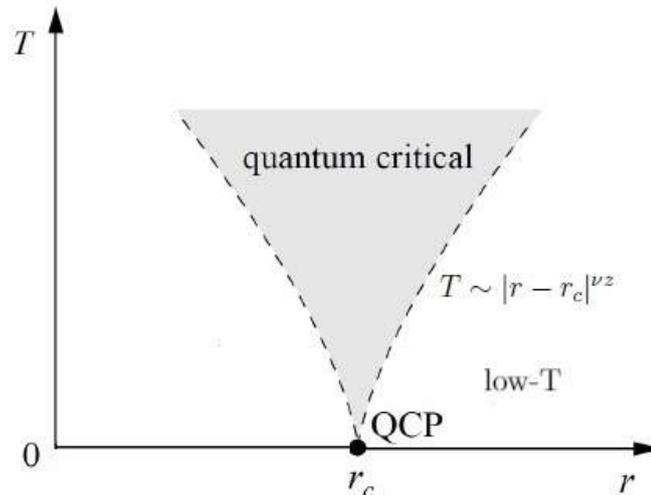


Figura 2.15 – Diagrama de fase mostrando linhas de “*crossover*” a $T \sim |r - r_c|^{\nu z}$.

análise "ingênua". Ao invés disso, eles mostram a importância das variáveis perigosamente irrelevantes acima da dimensão crítica.

De acordo com a análise de hiper-escala, a parte singular da energia livre é dada como no modelo de Landau:

$$F = -T^{1+\frac{d}{z}} \mathfrak{F} \left(\frac{h_i}{t^{\beta_i}} \right) \quad (2.87)$$

em que \mathfrak{F} é uma função dos campos magnéticos generalizados, h_i , e dos expoentes de escala, β_i , com $t \rightarrow T$ [62]. Da lei de escala da Equação (2.87), obtém-se:

$$\frac{C(H, T)}{T} - \frac{C(0, T)}{T} = \mathfrak{F}_1 \left(\frac{H}{T^{\beta_b}} \right) \quad (2.88)$$

$$M = \frac{H}{T^\eta} \mathfrak{F}_2 \left(\frac{H}{T^\beta} \right) \quad (2.89)$$

Tabela 2.2 – Dependência de temperatura para as grandezas físicas calor específico, suscetibilidade e resistividade no limite de baixa temperatura a partir das teorias de flutuação de spin de Hertz-Millis, Moriya e Lonzarich, adicionados às dependências da temperatura de Curie, T_C , e das linhas de “*crossover*” a partir da teoria de Hertz-Millis (Ver Figura 2.13.) no parâmetro crítico, r_c , para sistemas ferromagnéticos bi- e tridimensionais.

Hertz-Millis [59, 60]		
	FM, $d = 2$, $z = 3$	FM, $d = 3$, $z = 3$
C/T	$T^{-1/3}$	$c \log(T_0/T)$
$\Delta\chi$		
$\Delta\rho$		T
T_C	$(r_c - r)$	$(r_c - r)^{3/4}$
$T_{\mathbf{I}}$	$(r - r_c)^{3/2}$	$(r - r_c)^{3/2}$
$T_{\mathbf{II}}$	$(r - r_c)$	$(r - r_c)^{3/4}$
Moriya [63, 64]		
	FM, $d = 2$	FM, $d = 3$
C_m/T	$T^{-1/3}$	$-\log T$
χ_Q	$-T^{-1/\log T}$	$T^{-4/3}$
$\Delta\rho$	$T^{4/3}$	$T^{5/3}$
Lonzarich [66]		
	FM, $d = 2$, $z = 3$	FM, $d = 3$, $z = 3$
C/T	$T^{-1/3}$	$-\log T$
$\Delta\chi$	T^{-1}	$T^{-4/3}$
ρ	$T^{4/3}$	$T^{5/3}$

Dados obtidos da Ref. [62].

nas quais \mathfrak{F}_1 e \mathfrak{F}_2 estão relacionados a \mathfrak{F} [62].

Observa-se na tabela que a dependência do calor específico com a temperatura, praticamente, não difere para cada uma das teorias; em contraste com a suscetibilidade do parâmetro de ordem e resistividade. Para $d = z$, nota-se que o calor específico diverge de forma logarítmica com a temperatura. Isso significa que o comportamento de hiper-escala é observado e, por essa razão, as flutuações de spin são fortes.

A tabela exhibe, ainda, as temperaturas das linhas de “*crossover*” do diagrama de fase da Figura 2.13 para a teoria de Hertz-Millis, em que T_C é a temperatura de Curie.

2.3 Líquidos quânticos

2.3.1 Definição e fenomenologia dos líquidos quânticos

Líquidos quânticos são sistemas de muitas partículas que mostram os efeitos tanto da mecânica quântica quanto da estatística quântica em seu comportamento. O critério essencial para que os efeitos mecânicos quânticos sejam revelados nesses sistemas é que a energia térmica $k_B T$ caia abaixo de uma típica energia de excitação das partículas isoladas, ou seja,

$$k_B T \lesssim \frac{n^{2/3} \hbar^2}{m} \quad (2.90)$$

onde n é a densidade de partículas e m é a massa da partícula [71]. Essa condição também é necessária (mas não suficiente) para ver os efeitos da estatística quântica, estes dados pela restrição:

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots, \mathbf{r}_j\sigma_j, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \pm \Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots, \mathbf{r}_j\sigma_j, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) \quad (2.91)$$

sendo \mathbf{r} e σ as coordenadas espaciais e de spin de duas partículas idênticas i e j de mesma espécie. Os efeitos quânticos são resultantes das propriedades de simetria da função de onda de muitas partículas. Dentre essas propriedades, tem-se esta caracterizada pelos spins das partículas: aquelas com spin inteiro possuem a função de onda invariante sob troca de qualquer par de partículas idênticas, enquanto aquelas com spin semi-inteiro possuem a função de onda anti-simétrica sob tal troca. Tais características classificam as partículas, respectivamente, como *bósons* e *férmions*. Por outro lado, os efeitos estatísticos quânticos dos líquidos quânticos são precisamente uma consequência dos efeitos da indistinguibilidade característica das partículas elementares e das suas composições (átomos,

moléculas, etc). Tais efeitos de indistinguibilidade só estão garantidos se as partículas permutarem entre si facilmente³⁹.

Sob as condições argumentadas acima, sistemas constituídos por bósons são líquidos quânticos que obedecem à *estatística de Bose-Einstein*, enquanto aqueles constituídos por férmions são líquidos quânticos que obedecem à *estatística de Fermi-Dirac*. A primeira estatística declara que qualquer número de partículas pode ocupar algum estado, ao passo que a segunda anuncia que não mais do que uma partícula pode ocupar algum estado. Dentre os líquidos quânticos, os mais popularmente exemplificados são os líquidos isótopos do hélio: ${}^3\text{He}$ (líquido fermiônico) e ${}^4\text{He}$ (líquido bosônico). Elétrons em qualquer sólido e líquido, ao obedecerem a condição da Equação (2.91), são outro exemplo de líquido quântico fermiônico. Para a compreensão das propriedades de transporte e termodinâmica de sistemas que formam uma banda estendida em metais ordinários e ligas, é aplicada com sucesso a *teoria de líquido de Fermi*; esta introduzida e desenvolvida por Landau ao explicar as propriedades da fase líquida do ${}^3\text{He}$ [72–74], tratada na próxima subseção.

2.3.2 Líquido de Fermi *vs.* não líquido de Fermi

Um *líquido de Fermi* é um sistema de férmions interagentes no estado normal a temperaturas suficientemente baixas abaixo da temperatura de Fermi: $T_F = \varepsilon_F/k_B$, sendo ε_F a energia de Fermi. Landau considerou que qualquer sistema homogêneo composto de um grande número de partículas possui estados de onda excitados. A teoria desenvolvida por ele, portanto, considera um sistema com superfície de Fermi esférica, de raio k_F e de energia ε_F , em $T = 0$, e está baseada no *princípio de continuidade adiabática*⁴⁰. Em conformidade a esse princípio, a teoria consiste na correspondência individual entre as excitações do sistema de partículas fracamente interagentes, situadas nas proximidades da superfície de Fermi, e os estados do gás de Fermi livre. Dessa forma, a teoria explica como esses sistemas agem como uma aproximação de partícula independente, ainda que as interações entre as partículas sejam expressivas, e fornece uma maneira de quantificar os efeitos produzidos pelas interações. Essas excitações de partícula independente do sis-

³⁹ Por essa razão, quaisquer gases e líquidos estão aptos para entrar num estado de líquido quântico, ao satisfazer a condição da Equação (2.91), enquanto os sólidos não.

⁴⁰ Quando um sistema em qualquer estado estacionário não degenerativo sofre uma perturbação que varia lentamente o suficiente, ou seja, *adiabaticamente*, ele permanecerá nesse estado [75]. Portanto, estando o sistema no estado não degenerativo discreto $u_m(0)$ com energia $E_m(0)$ em $t = 0$, a equação:

$$H(t)u_n(t) = E_n(t)u_n(t)$$

- sendo $H(t)$ o Hamiltoniano que varia lentamente com o tempo e $u_m(t)$ o estado com energia $E_m(t)$ no instante t - pode ser resolvida em cada instante de tempo [76]. Em outras palavras, tal sistema evolui continuamente para um autoestado do Hamiltoniano $H(t)$ no instante t .

tema interagente são *excitações elementares*⁴¹ com energia ε próximo ao nível de Fermi, momento \mathbf{k} na proximidade de k_F e de spin $\frac{1}{2}$ que agem como partículas; por essa razão, são chamadas de *quasipartículas*⁴². Estas também interagem entre si, mas não tão fortemente quanto entre as partículas que as originaram.

Dada a natureza fermiônica das quasipartículas de um líquido de Fermi, o seu espectro de excitação permanece equivalente ao caso de partículas não interagentes. Sendo assim, o spin, a carga e o momento são conservados. Por outro lado, a massa e o momento magnético efetivo das quasipartículas são renormalizados com relação aos valores do sistema não interagente; sendo a massa renormalizada da quasipartícula - também denominada *massa efetiva* -, m^* , definida como:

$$v_F \equiv \frac{\hbar}{m^*} k_F \quad (2.92)$$

onde v_F é a velocidade da quasipartícula na energia de Fermi. A renormalização da massa aumenta a densidade de estados na superfície de Fermi, visto que ambos são proporcionais entre si. Como conseqüência, o espaçamento entre os níveis de férmions torna-se estreito, aumentando o número de quasipartículas excitadas a uma temperatura por um fator m^*/m [79].

Uma análise microscópica da teoria de líquido de Fermi de Landau está ilustrada na Figura 2.16 [80]. A criação de uma excitação de partículas-buracos é o efeito de menor ordem em um tratamento perturbativo. Quando uma partícula é adicionada a um sistema não interagente no estado \mathbf{k} com energia $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0$, como esquematiza a Figura 2.16a, uma interação é introduzida adiabaticamente. Consequentemente, a partícula adicionada expulsa outra formada abaixo da superfície de Fermi para uma região acima do nível de Fermi, assumindo tal interação como repulsiva. Com isso, a partícula adicionada muda seu momento de \mathbf{k} para $\mathbf{k} - \mathbf{q}$, enquanto o buraco criado possui momento \mathbf{k}' e a partícula criada fora do sistema de férmions não interagentes possui $\mathbf{k}' - \mathbf{q}$, sendo \mathbf{q} o momento transferido no processo de dispersão [81]. A transição é alterada sempre quando o momento e a energia são conservados. Assim, o estado resultante é descrito como uma quasipartícula com autoenergia $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m)$, na região muito próxima à superfície de Fermi, adicionada ao estado fundamental do sistema real. A curva de densidade de estados para o sistema de Fermi em $T = 0$ é mostrada na Figura 2.16b. A quasipartícula é caracterizada tanto pelo momento \mathbf{k} quanto pela projeção de spin σ no nível de Fermi. De forma análoga às partículas fermiônicas livres, a função de distribuição de momento das quasipartículas, $n_{\mathbf{k}\sigma}$, também está sujeita à condição: $N = \sum_{\mathbf{k},\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma}$, onde N é o grande número total de

⁴¹ *Excitações elementares* correspondem a uma superposição de um grande número de estados rigorosamente estacionários do sistema com uma propagação estreita de energia [77]. Uma excitação só é considerada elementar quando seu amortecimento é pequeno em comparação com sua energia.

⁴² Um breve estudo matemático para a definição das quasipartículas está na Ref. [78].

quasipartículas, e também obedece à estatística de Fermi-Dirac (em termos das energias das quasipartículas renormalizadas):

$$n_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \mu)} + 1} \quad (2.93)$$

onde:

$$\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} \equiv \epsilon_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)} + \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} f(\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma') \delta n_{\mathbf{k}'\sigma'}$$

é a energia necessária para adicionar uma quasipartícula $\delta n_{\mathbf{k}\sigma}$ acima da superfície de Fermi e μ é o potencial químico. Sendo assim, a $T = 0$, $\mu = \epsilon_F$ e a função de distribuição de momento das quasipartículas no estado fundamental, $n_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}$, é definida como uma função degrau simples:

$$n_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)} \equiv \theta(\epsilon_F - \epsilon_{\mathbf{k},\sigma}) \quad (2.94)$$

Portanto, para estados de baixa energia próximos à energia de Fermi, o tempo-de-vida das quasipartículas é extremamente longo e estas são bem definidas na superfície de Fermi no estado fundamental, tal que as ocupações são ainda dadas pela Equação (2.93). No entanto, vê-se que o seu tempo-de-vida é uma decorrência das transições com outros

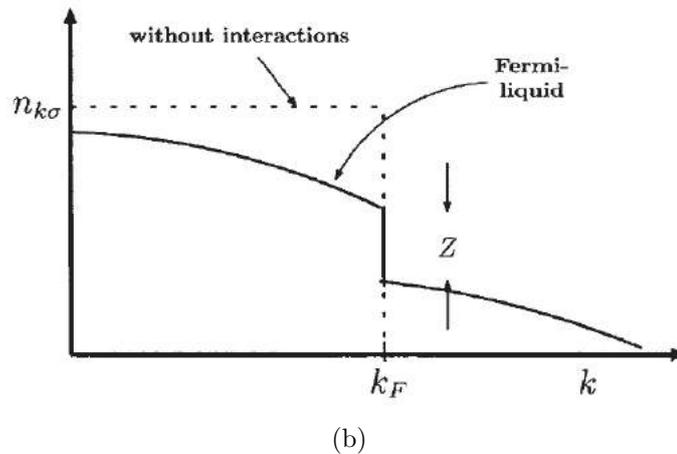
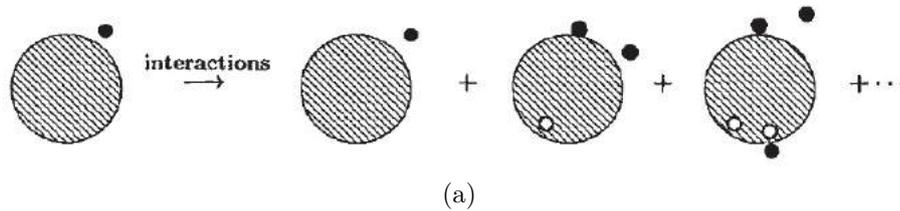


Figura 2.16 – (a) Ilustração esquemática da perturbação devido à adição de um estado acima do nível de Fermi a um sistema de estados não interagentes dentro da esfera de Fermi. (b) Função de distribuição de momento de partículas na superfície de Fermi (designado por σ), $n_{\mathbf{k}\sigma}$, em $T = 0$, para uma direção de spin em sistema de Fermi translacionalmente invariante com interações (linha cheia) e sem interações (linha pontilhada). Figuras extraídas da Ref. [80].

estados em energia longe do nível de Fermi. Nas proximidades da superfície de Fermi, o tempo de dispersão τ das quasipartículas diverge de forma $\tau \sim (\varepsilon - \varepsilon_F)^{-2}$, sendo ε a energia de um estado excitado $\varepsilon > \varepsilon_F$, em $T = 0$, de vetor de onda \mathbf{k} . Sem as interações entre as quasipartículas, as suas energias seriam uma soma das energias de cada uma isoladamente. Todavia, supondo uma densidade de estados das quasipartículas baixa, a energia das excitações é dada pela expansão em termos do número de ocupação $\delta n_{\mathbf{k}\sigma} (= n_{\mathbf{k}\sigma} - n_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)})$:

$$\epsilon[\delta n] = \varepsilon_0 + \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)} \delta n_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} \delta n_{\mathbf{k}\sigma} f(\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma') \delta n_{\mathbf{k}'\sigma'} + \dots \quad (2.95)$$

[82], onde $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(0)}$ é a função da energia das quasipartículas isoladas, $f(\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma')$ é a função chamada *parâmetros de Landau* que resulta das interações residuais entre as quasipartículas e $\delta n_{\mathbf{k}'\sigma'}$ é a diferença entre a ocupação do estado $\mathbf{k}'\sigma'$ e sua ocupação no estado de alta energia. Da simetria da Equação (2.95), $f(\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma') = f(\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma)$ [83]. Em um sistema simétrico de spin e isotrópico, os parâmetros de Landau são definidos como uma expansão de polinômios de Legendre P_l :

$$f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^s = \sum_l^{\infty} f_l^s P_l(\cos\theta) \quad (2.96)$$

$$f_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^a = \sum_l^{\infty} f_l^a P_l(\cos\theta) \quad (2.97)$$

sendo s e a as representações para as funções simétrica e antissimétrica, respectivamente, e θ o ângulo entre \mathbf{k} e \mathbf{k}' . A partir dessas funções, definem-se os parâmetros adimensionais:

$$F_l^s \equiv \frac{m^* k_F}{\pi^2} f_l^s \quad (2.98)$$

$$F_l^a \equiv \frac{m^* k_F}{\pi^2} f_l^a \quad (2.99)$$

denominados *parâmetros de líquido de Fermi*. Mesmo que a energia de interação seja maior do que a energia de Fermi, o "salto" na ocupação é estabilizado na superfície de Fermi, k_F , para um valor Z , graças ao princípio de exclusão de Pauli. Essa descontinuidade no nível de Fermi Z é denominado *constante de renormalização da função de onda* e corresponde à largura de banda das quasipartículas [80]. Tal largura é bastante estreita, sendo proporcional à razão de massa efetiva m/m^* no estado k ; mas, em k_F , $Z = m/m^*$ (Ver as Refs. [79, 80]). A razão entre a massa efetiva das quasipartículas e a massa das partículas livres é dada por:

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \frac{1}{3} F_1^s \quad (2.100)$$

No caso de um líquido de Fermi em equilíbrio, a energia média de quasipartículas e quasiburacos é da ordem de T . Uma vez que a largura da região, onde a função de distribuição de Fermi está espalhada, no espaço momento em torno da superfície de Fermi também é proporcional a T , o tempo-de-vida das quasipartículas varia da forma $\tau \sim \varepsilon_F/T^2$ no caso de um líquido de Fermi em equilíbrio a temperatura finita. Segue que interessantes conclusões sobre as propriedades de transporte de um líquido de Fermi podem ser extraídas, em particular, a resistividade elétrica. Assim sendo, a resistividade devido ao espalhamento é da forma: $\rho_{\text{espalhamento}} = AT^2$, onde $A \sim 1/\varepsilon_F^2$ [38], sendo $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m^*)$. Logo, em temperaturas suficientemente baixas, a resistividade elétrica renormalizada de um líquido de Fermi é dada por:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\text{espalhamento}} = \rho_0 + AT^2 \quad (2.101)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual.

Os parâmetros das quantidades termodinâmicas do sistema de quasipartículas também são renormalizados, apesar de terem o mesmo comportamento que o caso do sistema de férmions livres. Os ganhos do calor específico e da suscetibilidade magnética, por exemplo, são dados, respectivamente, por^{43,44}:

$$C^* = \frac{m^*}{m} C \Rightarrow \frac{C^*}{T} = \gamma^* = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N^*(0) \quad (2.102)$$

$$\chi_S^* = \frac{m^*/m}{1 + F_0^a} \chi_S \Rightarrow \chi_S^* = \mu_F^2 \frac{N^*(0)}{1 + F_0^a} \quad (2.103)$$

$$\chi_C^* = \frac{m^*/m}{1 + F_0^a} \chi_C \Rightarrow \chi_C^* = \frac{N^*(0)}{1 + F_0^a} \quad (2.104)$$

[79], onde:

$$N^*(0) = \frac{m^* k_F}{\pi^2 \hbar^3} \quad (2.105)$$

é a densidade de estados na superfície de Fermi renormalizada [79] (para campo magnético nulo [85]) a $T = 0$, μ_F é o momento magnético não renormalizado de um férmion isolado e χ_S e χ_C são as suscetibilidades de spin e de carga, respectivamente, para o sistema livre.

⁴³ Aqui, é usado asterisco para denotar a grandeza renormalizada.

⁴⁴ No caso de materiais metálicos, a suscetibilidade de spin renormalizada é dada por:

$$\chi_S^* = \frac{m^*/m}{1 + F_0^a} \chi_P \Rightarrow \chi_S^* = \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \frac{N^*(0)}{1 + F_0^a}$$

onde χ_P é a suscetibilidade de Pauli [84]. No modelo de elétron livre, o paramagnetismo de Pauli é discutido no Apêndice A, Seção A.1.

Conforme discussão anterior^{45,46}, a essência da teoria de líquido de Fermi de Landau é o fato do tempo-de-vida das quasipartículas divergir na superfície de Fermi. Como conseqüência, o líquido de Fermi caracteriza-se pelo comportamento quadrático com a temperatura da resistividade, pelo comportamento linear com a temperatura do calor específico e pela independência da suscetibilidade magnética com a temperatura. Contudo, comportamento de não líquido de Fermi (NFL) tem sido encontrado em diversos materiais a baixas temperaturas, cujos parâmetros termodinâmicos e de transporte diferem consideravelmente em relação ao líquido de Fermi.

Um dos vários tipos de líquidos de NFL é aquele denominado de *líquido de Fermi marginal* [88], cuja descontinuidade na função de distribuição de partículas na superfície de Fermi desaparece ($Z = 0$ em k_F) e cuja densidade de estados de uma única partícula tende a zero para $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_F$. O tempo-de-vida das quasipartículas do líquido de Fermi marginal também difere do líquido de Fermi normal, sendo a sua dependência linear com a energia: $\tau \sim (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^{-1}$. Conseqüentemente, as quasipartículas são bem definidas apenas às margens da superfície de Fermi. Apesar de ambos líquidos quânticos possuírem propriedades similares entre si, as propriedades dinâmicas diferem substancialmente; em particular, a resistividade elétrica, que comporta-se de forma linear com a temperatura, e o calor específico, que procede de forma $T \ln T$.

Nos materiais metálicos, apesar do comportamento de não líquido de Fermi ter sido primeiro descoberto em sistemas de elétrons d e f dopados, existem sistemas não dopados com tal comportamento, alcançado por aplicação de algum parâmetro de controle externo, como pressão ou campo magnético. Embora ainda esteja longe de ser compreendida, várias abordagens teóricas foram modeladas para explicar a origem das fortes interações elétron-elétron, estas dependentes da temperatura e da freqüência, em sistemas de não líquido de Fermi. Esses modelos teóricos podem ser, atualmente, classificados como:

⁴⁵ Na discussão, não foi abordado que novos modos coletivos emergem do sistema de *quasi*-partículas. É deixado como sugestão a Ref. [79].

⁴⁶ Em líquidos eletrônicos, outra característica importante de um líquido de Fermi a ser mencionada é a relação entre o coeficiente de espalhamento da resistividade, A , e o quadrado do coeficiente eletrônico do calor específico, γ , dada por:

$$\frac{A}{\gamma^2} \sim \text{constante}$$

Essa relação evidencia que o termo de espalhamento da resistividade da Equação 2.101 está diretamente relacionada ao espalhamento elétron-elétron. A razão A/γ^2 é apenas constante dentro de uma classe de compostos, sendo os metais de transição os primeiros onde tal invariabilidade foi descoberta [86]. Em sistemas fortemente correlacionados, a conservação da relação A/γ^2 , chamada aqui de *razão de Kadowaki-Woods*, indica a restauração do comportamento de líquido de Fermi de Landau em um campo magnético externo aplicado [87]. Já a razão de Wilson, R_W , definida como χ_S/γ , aplicada para o líquido de Fermi é dada por:

$$R_W = \frac{\chi^*/\gamma^*}{\chi/\gamma} = \frac{1}{1 + F_0^a}$$

(asterisco para a grandeza renormalizada). Para sistemas próximo a uma instabilidade magnética, essa razão torna-se: $R_W \gg 1$ [38].

- Modelos Kondo multicanais: O modelo Kondo multicanal para o caso de impureza única é descrito pelo Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_K = \sum_{k,m,\sigma} \varepsilon_k a_{km\sigma}^+ a_{km\sigma} + J \sum_{k,k',m,\sigma,\sigma'} \mathbf{S} \cdot a_{km\sigma}^+ \sigma_{\sigma'\sigma} a_{k'm\sigma'}$$

(onde J é a constante de acoplamento antiferromagnético, \mathbf{S} é o operador de spin que descreve a impureza magnética (diluída), que contém spin, σ e σ' são as matrizes de Pauli e m denomina os “canais” de orbitais ou graus de liberdade) e no qual os spins dos elétrons de condução próximos à impureza compensam parcial ou totalmente o spin da impureza⁴⁷;

- Modelos baseados na proximidade de uma transição de fase magnética quântica: Os modelos descrevem uma instabilidade magnética que surge a $T = 0$ e podem ser divididos em dois grupos:

(i) *acoplamento fraco*: A instabilidade é abordada a partir do lado do líquido de Fermi e o QCP é um ponto fixo fracamente acoplado em uma imagem de campo médio (Os modelos desse grupo são fundamentados pelas teorias de flutuações de spin⁴⁸. A análise de hiper-escala que caracteriza o estado de NFL em um sistema está na suscetibilidade magnética dc , que deve escalar próximo à criticalidade como $\chi \sim T^{-\eta}$. A origem de tal estado está na suscetibilidade de spin dinâmico, $\chi(q, \omega, T)$, próximo ao vetor de ordenamento magnético, \mathbf{Q} : $\chi(q, \omega, T) = 1/[\kappa(T) + a(q - \mathbf{Q})^2 - i\omega]$, em que $\kappa(T)$ é uma função suave de temperatura.);

(ii) *acoplamento forte*: A instabilidade é abordada a partir do lado magnético, no qual existem os momentos magnéticos locais (Aqui, as correlações locais fundamentam a origem do estado de NFL, dado que as transições de fases quântica localmente críticas surgem da competição dinâmica entre as interações RKKY e de Kondo em sistemas de rede Kondo⁴⁹. Por essa razão, ocorre um desvio local do comportamento de líquido de Fermi. A suscetibilidade de spin dinâmico, $\chi(q, \omega, T)$, possui dependências anômalas com a temperatura e a frequência em toda a zona de Brillouin: $\chi(q, \omega, T) = 1/[f(q) + A\omega^\alpha M(\omega/T)]$, em que $f(q) = I(q) - I(\mathbf{Q})$, onde $I(q)$ é a interação RKKY, α ($\neq 1$) é um expoente não universal e $M(\omega/T)$ é uma função de escala.);

- Modelos baseados no comportamento NFL induzido por desordem: As teorias propõem mecanismos para a supressão da temperatura Kondo, T_K – a temperatura característica do problema Kondo de um único canal⁵⁰ –, por meio da desordem

⁴⁷ Para um melhor entendimento, ver a Seção A.3, do Apêndice A.

⁴⁸ Aquelas já abordadas nas Subseções 2.2.3–2.2.4

⁴⁹ No Apêndice A, as definições do acoplamento RKKY e do efeito Kondo são tratadas (Ver as Seções A.3–A.4, respectivamente.). A rede Kondo é definida mais adiante, na Subseção 2.5.1, e a criticalidade quântica nessas redes é resumida no diagrama de Doniach, discutido na Subseção 2.5.3.

⁵⁰ Ver Apêndice A, Seção A.3.

[62]. Dentre a classificação dada, a teoria mais amplamente discutida é aquela que diz que, em ambos os sistemas, dopados ou não, a causa do comportamento de NFL envolve as flutuações críticas associadas a um ponto crítico quântico em temperatura de zero absoluto. A Figura 2.17 [38] apresenta um diagrama de transição de fase quântica em função de um parâmetro de controle externo qualquer, mostrando a região de líquido de NFL. Observa-se que tal região coincide com o regime crítico quântico mostrado nos diagramas de fase das Subseções 2.2.3–2.2.4. Durante essa fase de transição no ponto de temperatura nula, as *quasi*-partículas difundem, forçadamente, e deixam de atuar como a teoria de líquido de Fermi prevê; uma vez que, em um determinado ponto crítico, as interações elétron-elétron são tão fortes que levam o material a tornar-se um líquido de NFL, independente que isso ocorra dentro de uma fase magneticamente ordenada ou desordenada. Isto posto, tal líquido de NFL próximo ao ponto crítico é caracterizado por uma resistividade dependente linearmente com a temperatura, uma fraca divergência do coeficiente eletrônico do calor específico e uma susceptibilidade dependente da temperatura.

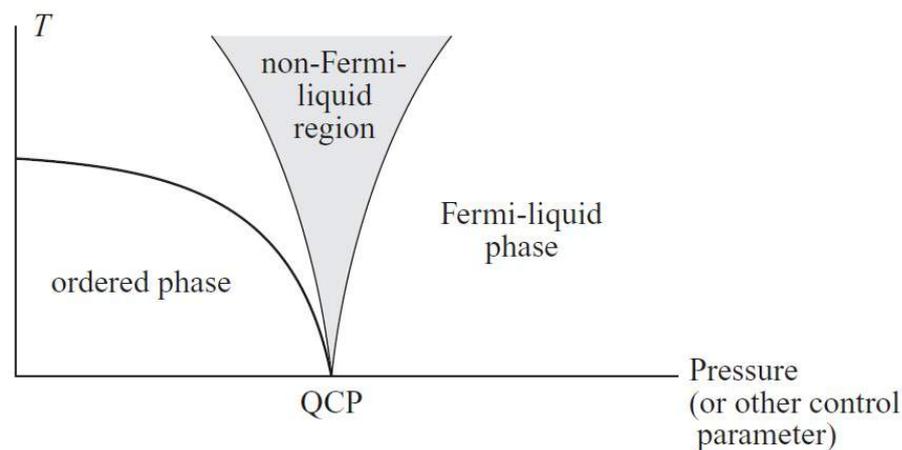


Figura 2.17 – Diagrama de fase de uma transição de fase quântica em função da pressão (ou de outro parâmetro de controle externo qualquer). Reprodução da Ref. [38].

2.4 Ondas de spin em sistemas ferromagnéticos

2.4.1 Definição e teoria para o estado de um mágnon ferromagnético

Ondas de spin são excitações magnéticas elementares de sistemas de spins acoplados por interações de troca que se propagam nos sólidos. Tais excitações coletivas são de baixa energia e ocorrem em um estado fundamental ordenado. Como o estado magnético está perfeitamente ordenado a $T = 0$, as ondas de spin são uma consequência da quebra de simetria global contínua do sistema, dado que a ordem é interrompida por essas perturbações a temperaturas não nulas. A forma quantizada das ondas de spin é denominada *mágnons*, cujo comprimento de onda é longo o suficiente e cuja energia para produzi-los

é extremamente pequena. No caso de mágnons ferromagnéticos, tanto em metais quanto em isolantes, a relação de dispersão é expressa por:

$$\hbar\omega_k = \Delta + \mathcal{D}k^2 \quad (2.106)$$

em que Δ é uma energia de *gap* e \mathcal{D} é o *coeficiente de rigidez da onda de spin*. A energia Δ decorre em consequência da anisotropia magnetocristalina, das interações dipolares ou, caso um campo magnético externo seja aplicado no material, da energia Zeeman⁵¹

O estado fundamental ordenado de um ferromagneto quando os efeitos de anisotropia são desprezíveis apresenta todos os seus momentos magnéticos alinhados ao campo magnético externo. O Hamiltoniano mais simples e que leva em conta apenas a interação de troca entre spins mais próximos de um sistema ferromagnético isotrópico em um campo magnético externo, H_{ext} , paralelo ao eixo z é dado por:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B H_{ext} \sum_i S_i^z \quad (2.107)$$

no qual $J > 0$ é a integral de troca, g é o fator de Landé, μ_B é o magneton de Bohr e S_i^z é a componente z do operador de spin no sítio i , definido como:

$$S^z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

[91]. Vê-se que a primeira parcela do Hamiltoniano, \mathcal{H} , refere-se à interação de troca entre os spins mais próximos nos sítios de rede i e j , enquanto a segunda corresponde à energia Zeeman. É conveniente reescrever a Equação (2.107) como:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j} \left[\frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^z S_j^z \right] - g\mu_B H_{ext} \sum_i S_i^z \quad (2.108)$$

onde foram usados os operadores de spin de elevação, $S_i^+ = S_i^x + iS_i^y$, e de redução, $S_i^- = S_i^x - iS_i^y$, definidos como:

$$S^+ = S^x + iS^y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S^- = S^x - iS^y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

tais que:

$$S^x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S^y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

⁵¹ Este capítulo aborda a teoria de ondas de spin em sistemas ferromagnéticos metálicos com anisotropia magnetocristalina desprezível e interação de troca entre os vizinhos mais próximos. As interações dipolares, que são de longo alcance, são muito mais fracas do que as interações de troca. Assim sendo, apenas a energia de *gap* que resulta da energia Zeeman é tratada. Para mais detalhes sobre os efeitos de anisotropia e de interações dipolares, o leitor poderá consultar as Refs. [89] e [90]. Uma breve discussão sobre anisotropia magnetocristalina está no Apêndice A, Seção A.2.

[91]. O vetor do estado fundamental ferromagnético ($J > 0$) é expresso por:

$$|0\rangle = \prod_i |S\rangle_i, \quad |\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

[91], sendo $|\alpha\rangle_i$ o auto-estado do operador de spin do i -ésimo sítio. Nesse estado fundamental, portanto, todos os spins estão orientados paralelo ao campo (ao longo da direção $+z$), ou seja, os auto-estados de momento angular com componente z é máximo. Dessa forma, tem-se que a energia do estado fundamental e o spin total no sistema são dados por:

$$\mathcal{H} = E_0|0\rangle, \quad E_0 = -\nu JS^2N - g\mu_B H_{ext}SN \quad (2.109)$$

$$S^z|0\rangle = SN|0\rangle \quad (2.110)$$

onde ν é o número de vizinhos mais próximos em cada sítio e N é o número de sítios na cadeia. Em uma *cadeia unidimensional*, cada spin tem apenas dois vizinhos; logo, $\nu = 2$. Nota-se, claramente, que a primeira parcela da energia do estado fundamental, Equação (2.109), refere-se à interação de troca, enquanto a segunda parcela surge do campo magnético externo. Para $H_{ext} = 0$, a energia do estado fundamental, $E_0 = -\nu JS^2N$, é negativa se $J > 0$; adicionalmente, a estabilidade do estado fundamental aumenta com a integral de troca, J , com o número de vizinhos mais próximos, ν , e com o spin total, S , [92].

Em uma rede de spins no estado fundamental ferromagneticamente ordenado, quando um spin, em um determinado sítio, sofre uma excitação de inversão, como ilustra a Figura 2.18a [93], sua energia é aumentada. Como resultado, o spin total do sistema muda, $S \rightarrow S - 1$, porquanto uma transferência de momento angular total de $1\hbar$ no sistema é obtida. Tal estado excitado de spin invertido no sítio j pode ser alcançado por aplicar S_j^- ao estado fundamental $|0\rangle$:

$$|\downarrow_j\rangle \equiv \mathbf{S}_j^-|0\rangle \quad (2.111)$$

[91]. Esse é o estado fundamental excitado do sistema com o spin no sítio j invertido. Contudo, se o estado $|\downarrow_j\rangle$ for aplicado no Hamiltoniano, \mathcal{H} , o spin invertido será propagado para um novo sítio adjacente e, portanto, criará outro estado diferente [91]. À vista disso, embora $|\downarrow_j\rangle$ seja um auto-estado de S^z :

$$S^z|\downarrow_j\rangle = (SN - 1)|\downarrow_j\rangle \quad (2.112)$$

o estado $|\downarrow_j\rangle$ não é um auto-estado do Hamiltoniano, \mathcal{H} . Isso indica que o auto-estado correto é uma onda de spin. Ora, uma vez criada a excitação de inversão de um único spin,

seus vizinhos mais próximos tendem a seguir a mesma excitação, criando um estado de excitação de menor energia, ilustrado na Figura 2.18b [93]. Uma onda de spin é um estado “deslocalizado” essencialmente análogo a tal situação de um spin invertido em todos os sítios. Assim sendo, a combinação linear que representa *uma* onda de spin:

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} |\downarrow_j\rangle \quad (2.113)$$

é um auto-estado [91], este sendo o *estado de um mágnon normalizado*.

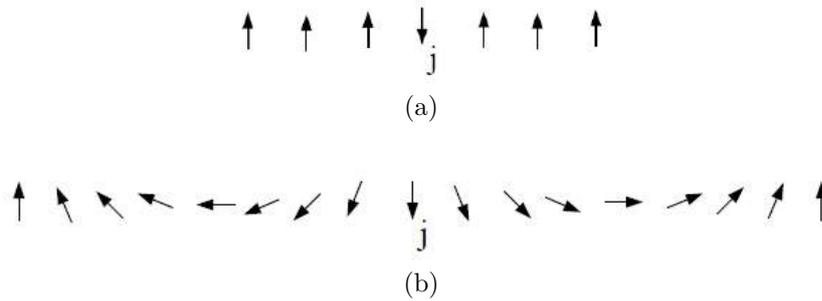


Figura 2.18 – (a) Excitação de inversão local de um único spin em uma cadeia ferromagnética. O estado resultante não é um auto-estado do Hamiltoniano de Heisenberg. (b) Se a excitação de spin invertido é distribuída para os demais spins da cadeia ferromagnética, uma excitação de menor energia é criada. Uma onda de spin é o análogo dessa situação com uma excitação de inversão de spins da rede completamente “deslocalizado”. Tal estado resultante é um auto-estado do Hamiltoniano de Heisenberg. Ilustrações reproduzidas da Ref. [93].

Aplicando o estado da Equação (2.113) na componente z do spin total S^z , tem-se:

$$S^z |\mathbf{k}\rangle = (SN - 1) |\mathbf{k}\rangle \quad (2.114)$$

Vê-se, portanto, que o estado $|\mathbf{k}\rangle$ é composto de estados representando um único spin invertido. Similarmente, pode-se atribuir esse spin com momento angular $1\hbar$ ao mágnon, comprovando sua natureza de *quasi*-partícula bosônica.

O valor esperado do operador de sítio local S_i^z no estado de um mágnon $|\mathbf{k}\rangle$ resulta:

$$S_i^z |\mathbf{k}\rangle = \left(S - \frac{1}{N} \right) |\mathbf{k}\rangle \quad (2.115)$$

ao passo que os valores esperados dos operadores S_i^x e S_i^y desaparecem. À vista disso, a precessão do spin dá-se em torno do eixo z , como ilustra a Figura 2.19 [94]. A Equação (2.115) revela, claramente, que a excitação de estado de um mágnon reduz o desvio de spin local, dado pelo operador S_i^z , por $\frac{1}{N}$. Adicionalmente, observa-se que os autovalores de \mathbf{S}_i^z e $(\mathbf{S}_i^x)^2 + (\mathbf{S}_i^y)^2$ são quantidades conservativas com valores esperados independentes do sítio i [91] e do vetor de onda de um mágnon \mathbf{k} . Isso significa que a distribuição do desvio de spin de $1\hbar$ no estado $|\mathbf{k}\rangle$ é uniforme ao longo da rede de spin.

Aplicando, agora, o estado de onda de spin ao Hamiltoniano, \mathcal{H} , obtém-se:

$$\mathcal{H}|\mathbf{k}\rangle = E_k|\mathbf{k}\rangle, \quad E_k = E_0 + \varepsilon_k \quad (2.116)$$

sendo $\varepsilon_k = \hbar\omega_k$ a energia de excitação, dada por:

$$\varepsilon_k = 2S[J(0) - J(\mathbf{k})] + g\mu_B H_{ext} \quad (2.117)$$

na qual:

$$J(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{r}} J(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.118)$$

onde $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ é o vetor posição dos sítios de vizinhos mais próximos. Após algum cálculo, portanto, tem-se:

$$\hbar\omega_k = 2SJ\nu(1 - \gamma_k) + g\mu_B H_{ext} \quad (2.119)$$

que é a relação de dispersão para mágnons em um sistema de spins formando uma rede de Bravais, em que:

$$\gamma_k = \frac{1}{\nu} \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (2.120)$$

é um *fator de estrutura* e os valores de \mathbf{k} são, portanto, restritos à primeira zona de Brillouin no espaço recíproco. Aqui, foi assumido uma rede de Bravais com centro de inversão ($\gamma_k = \gamma_{-k}$) [47]. A Equação (2.119) pode ser expressa em termos da função

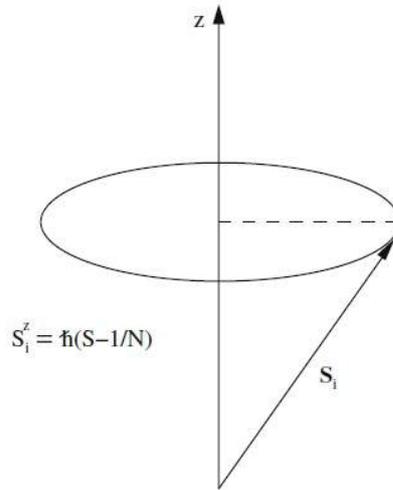


Figura 2.19 – Imagem semi-clássica de um spin local depois da excitação de estado de um mágnon. A precessão ocorre em torno do eixo z , o eixo de direção da orientação ferromagnética. Ilustração reproduzida da Ref. [94].

coseno, uma vez que foi considerada apenas a interação de troca entre os vizinhos mais próximos. Assim sendo, é obtido:

$$\hbar\omega_k = 2SJ\nu \left[1 - \frac{1}{\nu} \sum_{\mathbf{r}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right] + g\mu_B H_{ext}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (2.121)$$

Considerando pequenos desvios do estado fundamental ferromagnético, entende-se, então, que tanto a configuração de spins da rede quanto cada spin localizado nos sítios realizam um movimento oscilatório com frequência ω_k . Essa excitação coletiva $|\mathbf{k}\rangle$ corresponde a uma precessão coerente dos spins individuais em torno da direção da orientação ferromagnética, como ilustra a Figura 2.20 [95]. Os vetores de spins adjacentes possuem uma diferença de fase constante, determinada por $k = 2\pi/\lambda$, o que leva à construção da onda de spin, esta caracterizada pelo vetor de propagação \mathbf{k} . A diferença de fase entre os vetores de spins adjacentes é nula quando $\mathbf{k} = 0$, ou seja, a precessão é uniforme.

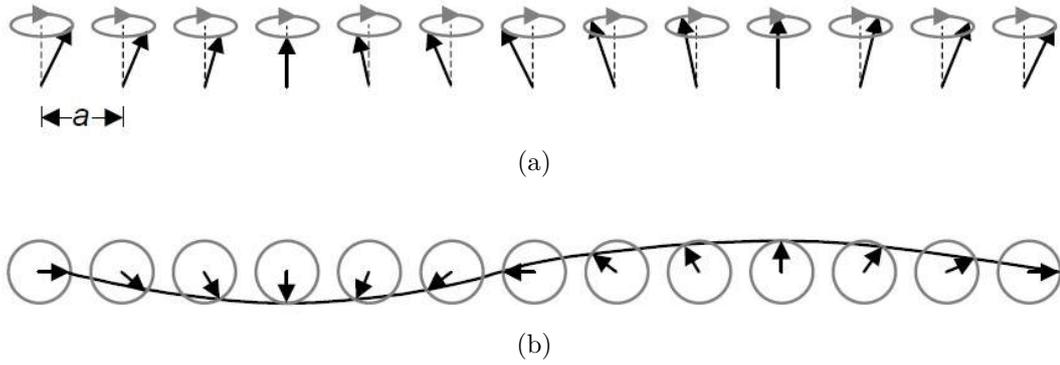


Figura 2.20 – Ilustrações esquemáticas de uma onda de spin em um sistema ferromagnético: vistas (a) frontal e (b) superior. Esquemas extraídos da Ref. [95].

Se o comprimento de onda é longo comparado ao espaço entre os spins, tal que $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}| \ll 1$, a relação de dispersão dos mágnons ferromagnéticos para os vizinhos mais próximos em uma rede cúbica (*sc*, *bcc* e *fcc*) se reduz a:

$$\hbar\omega_k \approx 2JSa^2k^2 + g\mu_B H_{ext} \quad (2.122)$$

na qual foram usados $|\mathbf{r}| = a$ e $\sum_{\mathbf{r}} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 = 2k^2a^2$, sendo a o parâmetro de rede^{52,53}. Para uma rede com mais de um spin por célula unitária, tanto *magnons óticos* quanto *magnons*

⁵² Como a dedução é para baixas energias de excitação, o cosseno pode ser expandido como:

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2} + \dots$$

⁵³ Em $\sum_{\mathbf{r}} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 = 2k^2a^2$, o fator 2 resulta das propriedades da rede recíproca e direta. Ver Ref. [47].

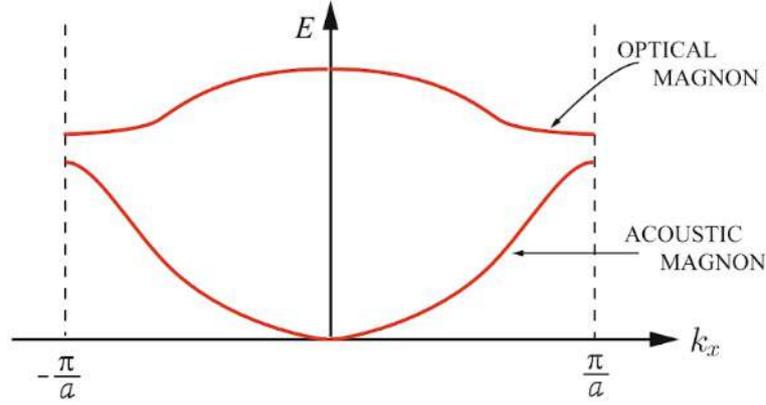


Figura 2.21 – Curvas de dispersão de mágnons. Reprodução da Ref. [96].

acústicos são encontrados, como mostra a Figura 2.21 [96]. Comparando a Equação (2.122) com a Equação (2.106), conclui-se que:

$$\mathcal{D} = 2JSa^2 \quad (2.123)$$

$$\Delta = g\mu_B H_{ext} \quad (2.124)$$

este último sendo o *gap* do espectro de excitação correspondente a exatamente um desvio de spin que decorre em consequência da energia Zeeman. Para $H_{ext} \rightarrow 0$, pode-se excitar ondas de spin com quase nenhum custo de energia, o que traduz que a pequena energia térmica é suficiente para produzir desvios da magnetização de saturação por ondas de spin excitantes no sistema de spins de Heisenberg [94]. Na ausência de um campo magnético externo, o espectro da energia de excitação é puramente quadrático para \mathbf{k} pequeno. Ainda para $H_{ext} = 0$, a relação de dispersão, $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$, desaparece em $\mathbf{k} = 0$, devido à invariância rotacional do Hamiltoniano básico; neste caso, o modo $\mathbf{k} = 0$ é um *bóson de Goldstone*⁵⁴, de acordo com o *Teorema de Goldstone*⁵⁵

2.4.2 Transformação de Holstein-Primakoff. A interação mágnon-mágnon

O Hamiltoniano da Equação (2.108) pode ser reformulado para tornar-se exatamente solucionável para o caso mais geral de ondas de spins. Os componentes S_j^x , S_j^y e S_j^z de cada spin \mathbf{S}_j não são independentes, sendo conectados pela identidade $\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_j = S(S+1)$ [97]. Para chegar a uma solução aproximada, é conveniente trabalhar com operadores independentes ao fazer a *transformação de Holstein-Primakoff*, que consiste em substituir

⁵⁴ *Modos de Goldstone*, ou *bósons de Goldstone*, são excitações coletivas de baixa energia – cujo espectro se estende no limite de comprimento de onda longo – que aparecem em qualquer sistema exibindo quebra espontânea de simetria contínua.

⁵⁵ Ver, por exemplo, a Ref. [6].

os operadores de spin pelos operadores bosônicos de criação, a_j^+ , e de aniquilação, a_j , sem alterar as relações de comutação entre os três operadores de momento angular:

$$S_j^+ \equiv S_j^x + iS_j^y = \sqrt{2S} \left(1 - \frac{a_j^+ a_j}{2S}\right)^{\frac{1}{2}} a_j \quad (2.125)$$

$$S_j^- \equiv S_j^x - iS_j^y = \sqrt{2S} a_j^+ \left(1 - \frac{a_j^+ a_j}{2S}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.126)$$

$$S_j^z \equiv S - a_j^+ a_j \quad (2.127)$$

com $[a_i, a_j] = [a_i^+, a_j^+] = 0$ e $[a_i, a_j^+] = \delta_{ij}$. Entende-se, claramente, que a Equação (2.127) descreve o desvio do valor máximo da componente z pelo operador numérico $a_j^+ a_j$, ou seja, o desvio de S_j^z é quantificado de seu valor máximo S . Verifica-se, assim, que o operador numérico $a_j^+ a_j$ torna-se aquele das excitações quantificadas pelo estado fundamental ferromagnético. Portanto, tal transformação leva o Hamiltoniano a uma notação de quantização mais apropriada, uma vez adaptada à forma quantizada das excitações elementares. Adicionalmente, a transformação de Holstein-Primakoff é muito útil para obter termos que descrevem as interações mágnon-mágnon.

Sob a condição de excitações de baixa energia, é esperado que o número quântico do desvio de spin seja pequeno, de modo que possam ser quantificadas por $\langle a_j^+ a_j \rangle \ll S$, tal que a expansão da raiz quadrada nas Equações (2.125)-(2.126) é permitida, obtendo:

$$S_j^+ = \sqrt{2S} \left(1 - \frac{a_j^+ a_j}{4S} + \dots\right) a_j \quad (2.128)$$

$$S_j^- = \sqrt{2S} a_j^+ \left(1 - \frac{a_j^+ a_j}{4S} + \dots\right) \quad (2.129)$$

É importante elucidar que o operador a_j^+ cria desvios de spins localizados em um único sítio. Desse modo, faz-se necessário reformular o Hamiltoniano com operadores de criação que criam excitações deslocalizados, afim de dar importância à simetria translacional [95]. Para isso, mais uma transformação é efetuada dos operadores bosônicos, a_j^+ e a_j , para os operadores de mágnon no modo \mathbf{k} , $b_{\mathbf{k}}^+$ e $b_{\mathbf{k}}$, estes dados por:

$$b_{\mathbf{k}}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} a_j^+ \quad (2.130)$$

$$b_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} a_j \quad (2.131)$$

nos quais \mathbf{r}_j é o vetor de posição do spin j e os vetores na rede recíproca \mathbf{k} estão restritos na primeira zona de Brillouin. Posto que as relações de comutação fundamentais de operadores de bósons também são satisfeitas - ou seja, $[b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}] = [b_{\mathbf{k}}^+, b_{\mathbf{k}'}^+] = 0$ e $[b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}^+] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ -, o operador $b_{\mathbf{k}}^+$ cria um mágnon de vetor de onda \mathbf{k} , enquanto o operador $b_{\mathbf{k}}$ aniquila um mágnon de vetor de onda \mathbf{k} . Portanto, a transformação inversa é:

$$a_j^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{k}}^+ \quad (2.132)$$

$$a_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{k}} \quad (2.133)$$

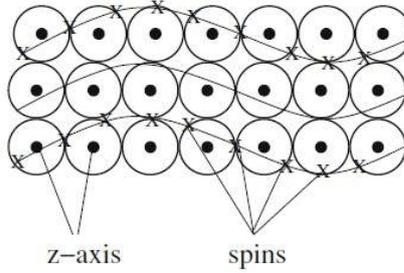


Figura 2.22 – Ilustração semi-clássica de uma onda de spin. Figura reproduzida da Ref. [94].

Isso proporciona os operadores de spin a serem expressos nos novos operadores para a excitação coletiva:

$$S_j^+ = \sqrt{\frac{2S}{N}} \left[\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{k}} - \frac{1}{4SN} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{k}'')\cdot\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{k}+} b_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}''} + \dots \right] \quad (2.134)$$

$$S_j^- = \sqrt{\frac{2S}{N}} \left[\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{k}}^+ - \frac{1}{4SN} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}'-\mathbf{k}'')\cdot\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{k}+} b_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}''} + \dots \right] \quad (2.135)$$

$$S_j^z = S - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}'} \quad (2.136)$$

[97]. Do mesmo modo, o operador de spin total para o sistema completo é exatamente:

$$S^z = NS - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}'} = NS - \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} \quad (2.137)$$

em que o operador numérico $b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}$ é denominado número de ocupação para o estado de mágnon \mathbf{k} . Entende-se, claramente, que a Equação (2.137) revela que o número quântico

de desvio de spin total é igual ao número total de mágnons. Uma vez que é razoável descrever o *estado de muitos mágnons* pelo *ansatz*:

$$|\psi\rangle \sim \prod (S_{\mathbf{k}}^-)^{n_{\mathbf{k}}} |0\rangle \quad (2.138)$$

[94], no qual contém $n_{\mathbf{k}}$ ondas de spin com vetor de onda \mathbf{k} , como ilustra Figura 2.22 [94], os auto-valores de $b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}$ são os inteiros positivos arbitrários $n_{\mathbf{k}}$. Portanto, o Hamiltoniano é, agora, reescrito na descrição do número de excitações coletivas quantificadas - ou seja, de mágnons - como:

$$\mathcal{H} = E_0 + \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{exc} \quad (2.139)$$

no qual:

- E_0 é a energia do estado fundamental ferromagnético, dada pela Equação (2.109);
- \mathcal{H}_0 é o termo que descreve mágnons sem interações, sendo expresso por:

$$\mathcal{H}_0 = -SJ\nu \sum_{\mathbf{k}} \left(\gamma_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ + \gamma_{-\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} - 2b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} \right) + g\mu_B H_{ext} \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} \quad (2.140)$$

[97] sobre todos os vizinhos mais próximos, em que o fator de estrutura, $\gamma_{\mathbf{k}}$, é dado pela Equação (2.120);

- \mathcal{H}_{exc} é o termo da interação mágnon-mágnon, denominado *Hamiltoniano de interação de troca*, dado por:

$$\mathcal{H}_{exc} = \frac{J\nu}{4N} \sum_{1234} b_1^+ b_2^+ b_3 b_4 \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) [2\gamma_1 + 2\gamma_3 - 4\gamma_{1-3}] \quad (2.141)$$

onde:

$$\Delta(x) = \begin{cases} 1 & \text{para } x = 0 \\ 0 & \text{c.c.} \end{cases}$$

[97] (Como resultado, o termo desaparece, exceto quando o momento é conservado: $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4$).

Nota-se que, enquanto \mathcal{H}_0 é o termo bilinear nas variáveis de ondas de spin, \mathcal{H}_{exc} é o termo biquadrático, visto que este contém termos de quarta ordem, ou superior, em operadores de mágnons. Em virtude de os mágnons de comprimento de onda longo serem dominantes

a baixas temperaturas, \mathcal{H}_{exc} pode ser desprezível quando a excitação é baixa⁵⁶. Verifica-se que, para a aproximação de comprimento de onda longo, ou seja, $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}| \ll 1$, tem-se:

$$2\gamma_1 + 2\gamma_3 - 4\gamma_{1-3} \cong \sum_{\mathbf{r}} \frac{1}{2\nu} \left\{ 2(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})^2 + 2(\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r})^2 - 8(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})^2(\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r})^2 \right\} \quad (2.142)$$

[97]. Assim, a probabilidade de transição é $|\langle 3, 4 | \mathcal{H}_1 | 1, 2 \rangle|^2 \sim (ka)^4$, onde a é a constante de rede, de modo que as interações são muito fracas para mágnons de comprimento de onda longo⁵⁷ [98]. A seção de colisão para duas ondas de spin, \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 , é da ordem de $(k_1 a)^2 (k_2 a)^2 a^2$ (Ver Ref. [97]). Novamente, se existe um centro de simetria no cristal, $\gamma_{\mathbf{k}} = \gamma_{-\mathbf{k}}$; então, \mathcal{H}_0 pode ser reescrito como:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} [2SJ\nu(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) + g\mu_B H_{ext}] b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}} \quad (2.143)$$

onde:

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = 2SJ\nu(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) + g\mu_B H_{ext}$$

é a já conhecida relação de dispersão dos mágnons ferromagnéticos. Assim, se \mathcal{H}_1 é negligenciado, obtém-se para o Hamiltoniano de um estado que contém mágnons ferromagnéticos:

$$\mathcal{H} = -(\nu JS^2 N + g\mu_B H_{ext} SN) + \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} \quad (2.144)$$

Nota-se, mais uma vez, que, para $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}| \ll 1$, a relação de dispersão de mágnons se reduz a:

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} \approx 2JSa^2 k^2 + g\mu_B H_{ext}$$

⁵⁶ A *interação cinemática* entre as ondas de spin surge em razão dos vetores de estado formados de acordo com a Equação (2.138) não serem membros de um conjunto ortogonal, isto é, não serem todos linearmente independentes. Além dessa dificuldade, tais estados não são auto-estados do Hamiltoniano e, portanto, não diagonalizam a troca Hamiltoniana. No entanto, as ondas de spin devem interagir de tal forma que o valor finito S é levado em consideração e tal interação deve ser repulsiva, de modo a impedir o acúmulo de ondas de spin em um sítio de um dado spin [15]. Como os vetores de estado formados de acordo com a Equação (2.138) não são auto-estados do Hamiltoniano, surge outro tipo de interação entre as ondas de spin: a *interação dinâmica*, definida como a mudança de energia de uma onda de spin devido à presença de outras ondas de spin. A discussão sobre os efeitos da interação mágnon-mágnon foge do escopo deste trabalho. Por essa razão, as Refs. [97], [98], [99] e [100] são deixadas como sugestões sobre o assunto para o leitor.

⁵⁷ Em três dimensões e a baixas temperaturas, pode-se afirmar que:

- os estados ligados não são excitados, porquanto as suas energias são todas bastante altas;
- as interações cinemáticas são desprezíveis, porque a abordagem discutida na subseção anterior descreve que a excitação de inversão de spin é compartilhada simultaneamente por todos os spins;
- as interações dinâmicas causam mudanças muito pequenas nas energias de ondas de spin únicas [15].

para redes cúbicas (*sc*, *bcc* e *fcc*) de constante de rede a , como já encontrado anteriormente.

2.4.3 Excitação térmica de mágnons: A lei $T^{3/2}$ de Bloch

Os mágnons podem ser excitados termicamente e influenciar no comportamento da magnetização espontânea a baixa temperatura, além de contribuir para o calor específico. Como cada modo de mágnon que é termicamente excitado reduz o spin total por $1\hbar$, a magnetização de uma rede de spin em um domínio a temperatura T torna-se:

$$M(T) = M_0 - g\mu_B \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \quad (2.145)$$

onde $n_{\mathbf{k}}$ é o número de ondas de spin excitadas com vetor de onda \mathbf{k} , $M_0 = \bar{N}g\mu_B S$ é a magnetização completa a $T = 0$ [15] e V é o volume do sistema de spin [99]. A Equação (2.145) declara que uma mudança de magnetização por $g\mu_B$ é conectada a cada onda de spin excitada. Ao desprezar as interações mágnon-mágnon, qualquer número de ondas de spin em modo \mathbf{k} pode ser excitado e, portanto, a estatística de Bose-Einstein para ondas de spin pode ser usada. Assim sendo, o número de ondas de spin excitadas a temperatura T é agora dado por:

$$n = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} [\exp(\hbar\omega_{\mathbf{k}}/k_B T) - 1]^{-1} \quad (2.146)$$

[15], em que k_B é a constante de Boltzmann e recordando que a soma $\sum_{\mathbf{k}}$ deve ser limitada dentro da primeira zona de Brillouin. Em razão de tal limite, os mágnons executam ondas com condições de contorno periódicas no volume V e, nesse caso, a densidade de pontos no espaço k é $V/(2\pi)^d$, sendo d a dimensão da rede. No limite termodinâmico, a soma no espaço k pode ser substituída por uma integral sobre o volume da primeira zona de Brillouin nas dimensões d , uma vez que o número de estados é bastante denso para N grande. Para $d = 3$ e para o caso de redes cúbicas:

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k}$$

[101], onde, portanto, V é o volume da célula unitária da rede [99]. Isto posto, o número de modos de mágnons excitados, de comprimentos de onda longos, a baixas temperaturas fica:

$$n \approx \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{\exp(\hbar\omega_k/k_B T) - 1} \quad (2.147)$$

para o caso de redes cúbicas [15]. O fator $[V/(2\pi)^3](4\pi k^2 dk) = 4\pi V p^2 dp/h^3$ é o número de estados entre k e $k + dk$ em virtude das condições de contorno periódicas e está

relacionado à densidade de estados no espaço de fase [15]. É importante deixar claro que os efeitos do campo magnético externo não estão sendo considerados ($H_{ext} = 0$) e que $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}| \ll 1$, de modo que a aproximação quadrática $\hbar\omega_{\mathbf{k}} \approx \mathcal{D}k^2$ é aplicável⁵⁸. Calculando a integral da Equação (2.147) e substituindo na Equação (2.145), resulta que a magnetização espontânea de um domínio a uma temperatura T é expressa como:

$$\frac{M(T)}{M_0} \approx 1 - \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \Theta^{\frac{3}{2}} \quad (2.148)$$

[15], onde $\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612$ é a *função zeta de Riemann*, definida como:

$$\zeta(s) \equiv \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^{s-1} dx}{e^x - 1} = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^s}$$

do argumento $\frac{3}{2}$ e Θ é o parâmetro adimensional:

$$\Theta = \left(\frac{g\mu_B}{M_0}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{k_B T}{4\pi\mathcal{D}} \quad (2.149)$$

[15]. Entende-se, portanto, que a redução na magnetização espontânea, a partir de $T = 0$, graças à mudança de $1\hbar$ realizada por cada onda de spin no momento angular total, é dada por:

$$\frac{M_0 - M(T)}{M_0} \propto T^{3/2} \quad (2.150)$$

Tal resultado é conhecido como *lei $T^{3/2}$ de Bloch*, graficamente ilustrado na Figura 2.23 [102], e válido para a magnetização espontânea dentro de um domínio. Observa-se que a magnetização pode ser descrita pela lei de escala $(T_C - T)^\beta$ próximo à temperatura de Curie, enquanto, próximo a $T = 0$, pode ser descrita pela lei $T^{3/2}$ de Bloch.

A contribuição dos mágnons termicamente excitados para o calor específico pode ser calculada a partir da energia interna:

$$E = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \quad (2.151)$$

[15]. Novamente, uma soma é substituída por uma integral pelas mesmas razões já citadas anteriormente; então, a Equação (2.151) se torna:

$$E \approx \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{\mathcal{D}k^2 4\pi k^d k}{\exp(\hbar\omega_{\mathbf{k}}/k_B T) - 1} \quad (2.152)$$

⁵⁸ Em outras palavras, a baixas temperaturas, a probabilidade de encontrar apenas excitações de baixa energia, da ordem de $k_B T$, correspondendo a k pequeno, é razoável.

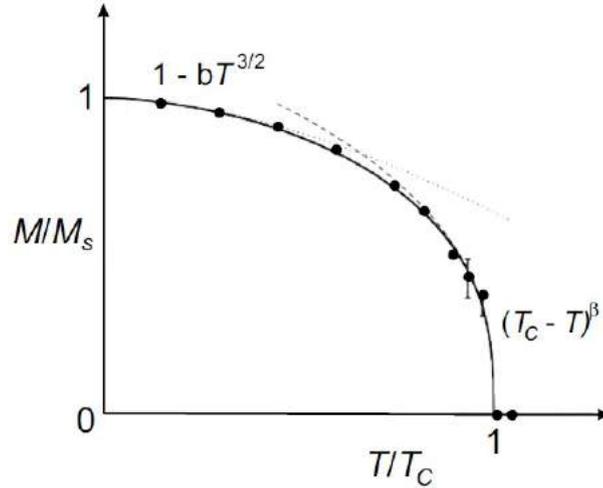


Figura 2.23 – Magnetização espontânea relativa em função da temperatura reduzida de um ferromagneto. A baixas temperaturas, o comportamento segue a lei $T^{3/2}$ de Bloch, usando o modelo de onda de spin. Próximo da temperatura crítica, a magnetização é proporcional a $(T_C - T)^\beta$, onde T_C é a temperatura de Curie e β é o expoente crítico para a magnetização. Reprodução da Ref. [102].

[15]. Uma vez que a contribuição magnética para o calor específico é definida como:

$$C_m(T) = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{H_{ext}=0} \quad (2.153)$$

tem-se que o calor específico *por unidade de volume* a campo nulo é dado por:

$$C_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{15}{4} k_B \left(\frac{M_0}{g\mu_B} \right) \zeta \left(\frac{5}{2} \right) \Theta^{\frac{3}{2}} \quad (2.154)$$

[15], sendo $\zeta \left(\frac{5}{2} \right) = 1,341$ a função zeta de Riemann do argumento $\frac{5}{2}$ e Θ o parâmetro adimensional dado pela Equação (2.149). Entende-se que a contribuição dos mágnons para o calor específico a baixa temperatura também tem uma dependência característica $T^{3/2}$, o que a faz distinta das contribuições dos fônons acústicos ($\sim T^3$) ou dos elétrons livres ($\sim T$).

2.4.4 Contribuição do espalhamento elétron-mágnon para a resistividade a baixas temperaturas em metais ferromagnéticos itinerantes

Diante de tudo até aqui explanado, é esperado que as propriedades físicas a baixas temperaturas sejam dominadas pelas ondas de spin. Uma contribuição para a resistividade, também dependente da temperatura, surge do espalhamento de elétrons de condução por ondas de spin em metais ferromagnéticos a baixas temperaturas. Nessa região, a interação elétron-mágnon governa e demonstra um ponto de partida de ampliação dos estados de mágnon.

O número de ondas de spin em muitos ferromagnetos fracos metálicos diminui com a diminuição da magnetização, o que torna o espalhamento a partir de ondas de spin não efetivo próximo à concentração crítica de constituintes ferromagnéticos. Uma vez que a aproximação de campo médio é aplicável ao modelo itinerante, como já abordado, a condição necessária para que o ferromagnetismo seja estável, dentro da *aproximação de fase aleatória* (RPA)⁵⁹, é dada por: $\bar{\mathcal{I}} - 1 = \mathcal{I}N(0) - 1 > 0$, em que \mathcal{I} é a interação de curto alcance, que independe do momento, entre elétrons da banda magnética e $N(0)$ é a densidade de estados no nível de Fermi. Assim sendo, um sistema é dito fracamente ferromagnético, com magnetização relativa $\zeta \equiv \frac{M}{M_0} \ll 1$, se $0 < \bar{\mathcal{I}} - 1 \ll 1$; ao passo que o sistema é denominado fortemente paramagnético ou quase ferromagnético se $0 < 1 - \bar{\mathcal{I}} \ll 1$ [17].

Em um metal ferromagnético de longo alcance ordenado, com bandas polarizadas e modos de ondas de spin sem *gap*, o principal espalhamento é devido a excitações elementares. Em sistemas ferromagnéticos itinerantes, um mágnon é descrito como uma onda viajante de flutuações transversais da magnetização local. Para baixos momentos, além das ondas de spin, a *excitação de Stoner* também é outra excitação elementar que contribui para a suscetibilidade dinâmica, $\chi^{-+}(\omega, \mathbf{q})$, em metais ferromagnéticos itinerantes. A excitação de Stoner é a inversão do spin de um único elétron, correspondendo a uma transição de um spin- \uparrow para uma banda de spin- \downarrow , como mostra a Figura 2.24 [107, 108], diferentemente das ondas de spin que é uma excitação coletiva. Nas excitações de Stoner, o único elétron é excitado de dentro do mar de Fermi, mudando não só seu spin, como também seu momento, o que o faz se mover para uma região desocupada de espaço recíproco, esquematizado na Figura 2.24a [107]. Aqui, verifica-se que os estados de spin diferem por uma energia ω e momento \mathbf{q} . No gráfico da Figura 2.24b [108], é possível observar que as duas bandas de energia são separadas pela separação de troca dependente de k , $\Delta E(k)$, e que a banda de estados de spin- \uparrow completamente ocupada é separada do nível de Fermi por um *gap* de energia, Δ , denominado *gap de Stoner*, que é a energia mínima necessária para inverter o spin de um elétron.

Agora, analisando a Figura 2.25 [109], onde ambas as formas de excitação em ferromagnetos estão esquematizadas, vê-se que a energia de transição das excitações de Stoner é dada por:

$$E_{\mathbf{q}} = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - \varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow}, \quad E_0 = \Delta \quad (q = 0) \quad (2.155)$$

[109] e que a parábola $\hbar\omega_{\mathbf{q}} = \mathcal{D}q^2$ corresponde à relação de dispersão quadrática de onda

⁵⁹ A *aproximação de fase aleatória* (RPA) é uma técnica quântica de aproximação que é usada para calcular suscetibilidades em sistemas de elétrons. Tal aproximação pode ser dita como uma extensão da teoria de Stoner para incluir as flutuações em torno do estado de equilíbrio de Stoner [103]. Para um maior aprofundamento, ver as Refs. [104–106], os artigos do trabalho que desenvolveu o método. As Refs. [65, 99] são dois livros-texto recomendados para mais detalhes da RPA aplicada a metais ferromagnéticos.

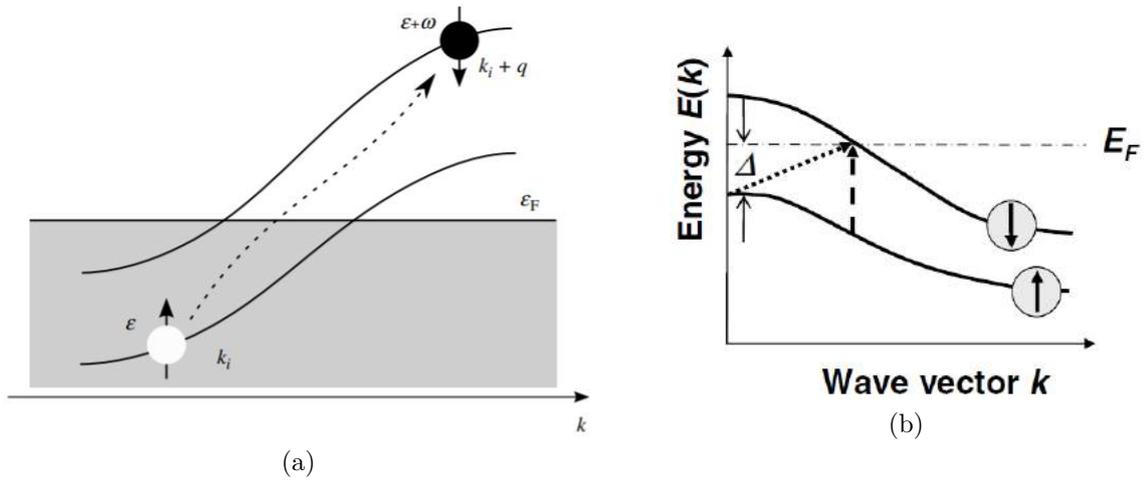


Figura 2.24 – (a) Representação esquemática da excitação de Stoner: Um elétron é excitado de um estado de spin majoritário ocupado para um estado de spin minoritário vazio. (b) Gráfico da energia de excitação em função do vetor de onda de uma excitação de Stoner: As setas tracejadas e pontilhadas correspondem às energias mínimas para transições de inversão de spin de conservação e de não conservação de momento. Figuras reproduzidas, respectivamente, das Refs. [107, 108].

de spin de comprimento de onda longo, $\lambda = 2\pi/q$, para pequenos valores de vetor de onda q . As excitações de Stoner formam uma banda iniciando em alguma energia finita ΔE . Como a figura exhibe, a área hachurada limitada por duas linhas retas refere-se a essas excitações. Para $q = 0$, a energia das excitações é Δ , o *gap* de Stoner. Por outro lado, para valores maiores de q , a energia das excitações de Stoner possui muitos valores diferentes, dependendo tanto da magnitude de k quanto da orientação relativa de k e q . Quando $q = k_{F\uparrow} - k_{F\downarrow}$, a energia de excitação de Stoner pode ser nula [109]. A figura ainda mostra

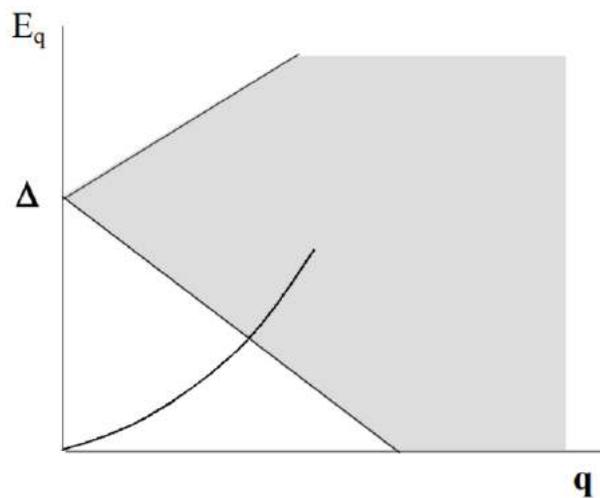


Figura 2.25 – Diagrama esquemático das energias de excitações em um sistema ferromagnético. As excitações de Stoner são permitidas para todos os valores de energia identificados na região hachurada, limitada pelas duas linhas retas. A linha da parábola revela que as excitações da onda de spin se ampliam e enfraquecem à medida que cruzam na faixa de Stoner. Diagrama esquemático extraído da Ref. [109].

que o ramo de energia da onda de spin se amplia ao cruzar a região onde há excitações de Stoner em algum vetor de onda máximo:

$$q_{max} = \frac{m^* \Delta E}{\hbar^2 k_F} \quad (2.156)$$

[17] em ferromagnetos fracos e, como resultado, as ondas de spin são amortecidas para $q > q_{max}$, posto que tal excitação coletiva pode decair mais facilmente. Em outras palavras, as ondas de spin são bem definidas para $q < q_{max}$ e possuem energia muito menor que as excitações de Stoner, enquanto que, para $q > q_{max}$, as ondas de spin não podem existir. É interessante saber que $q_{max} \propto \zeta$ [110], o que permite entender que a contribuição de ondas de spin para a resistividade é desprezível em ferromagnetos fracos, visto que ζ decresce, como dito anteriormente. Assim, em decorrência da diminuição da energia de *gap* ΔE com a redução de ζ , o espalhamento das excitações de Stoner torna-se mais importantes nesses materiais. Na Equação (2.156), m^* e k_F são, respectivamente, a massa efetiva e o vetor de onda de Fermi dos elétrons da banda magnética.

O importante mecanismo de atenuação das ondas de spin em sistemas ferromagnéticos fracos itinerantes descrito acima pode ser formulado matematicamente dentro da RPA como segue:

$$\mathcal{I}^{Stoner} \chi^{-+}(\mathbf{q}, \omega) = \mathcal{I} \chi_{paramag}^{-+} \quad \text{para } q_{max} < q \quad (2.157)$$

$$\mathcal{I}^{spin-wave} \chi^{-+}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\Delta E \pi N(0)}{\hbar \bar{\mathcal{I}}} \delta\left(\omega - \frac{\mathcal{D} q^2}{\hbar}\right) \quad \text{para } q_{max} > q \quad (2.158)$$

em que δ está relacionado com a frequência de corte, ω_0 , como $\hbar\omega_0 = \delta(k_B T)$, sendo da ordem unitária, e a suscetibilidade dinâmica $\chi_{paramag}^{-+}$ é expressa por:

$$\mathcal{I} \chi^{-+} = \begin{cases} \frac{1}{4} \pi N(0) \frac{\hbar\omega}{\bar{q} \varepsilon_F} \frac{1}{\left(K_0^2 + \frac{\bar{\mathcal{I}}}{12} q^2\right)^2 + \left(\frac{1}{4} \pi \bar{\mathcal{I}} \frac{\hbar\omega}{\bar{q} \varepsilon_F}\right)^2} & \text{para: } \omega < \frac{\hbar k_F}{m^*} q \\ 0 & \text{para: } \omega > \frac{\hbar k_F}{m^*} q \end{cases}$$

sendo $K_0^2 = 1 - \bar{\mathcal{I}}$, $\bar{q} = q/k_F$ (\bar{q} pequeno) e $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m^*$ é a energia de Fermi dos elétrons da banda magnética [17]. Entende-se que as Equações (2.157–2.158) expressam a competição entre a formação da onda de spin como um movimento precessional coerente de momentos atômicos bem definidos e a perturbação dos momentos atômicos de um único elétron por excitação de Stoner. Limitando ao caso onde a concentração de constituintes

ferromagnéticos é igual à concentração crítica⁶⁰, resulta em $K_0^2 = 0$; por conseguinte, $\mathcal{I}\chi^{-+}$ aumenta (dado que $\chi = N(0)K_0^{-2}$) e o espalhamento crítico ocorre. Desse modo, a Equação (2.157), usada para todos os valores de q , visto que $q_{max} = 0$, leva a uma contribuição de excitações de Stoner para a resistividade paramagnética dada por:

$$\rho_{-+}^{Stoner} = \frac{64}{3} \rho_0 \pi \delta^{2/3} \left(\frac{3\pi k_B T}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{5}{3}} \left[3 - \left(\frac{3\pi k_B T}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (2.159)$$

[17]. Aqui,

- ρ_0 é uma constante com unidade de resistividade expressa por:

$$\rho_0 = \frac{J^2 m_{cond}^2 N(0) k_F \varepsilon_F}{\bar{I}^2 \hbar^3 (en)^2 N^2}$$

sendo m_{cond} e e a massa e a carga eletrônica dos elétrons de condução, respectivamente, e n o número de elétrons de condução por unidade de volume;

- $\delta^{2/3}$ é o ajuste do parâmetro de corte dado por:

$$\delta^{2/3} = \frac{2}{3} \Gamma\left(\frac{8}{3}\right) \zeta\left(\frac{5}{3}\right)$$

[17].

Já a contribuição da onda de spin para a resistividade é obtida como segue:

$$\rho_{-+}^{SW} = \frac{16}{3} \pi^3 \rho_0 \left(\frac{\Delta E}{\varepsilon_F} \right) (k_B T \mathcal{D} k_F)^2 \int_0^{\mathcal{D} q_{max}^2 / k_B T} \frac{t^2 dt}{(e^t - 1)(1 - e^{-t})} \quad (2.160)$$

na qual $(\Delta E / \varepsilon_F) = 2q_{max} / k_F$. Ainda é necessário mostrar que a resistividade da Equação (2.160) torna-se desprezível para $\zeta \rightarrow 0$. A baixas temperaturas, dois casos limites são observados:

$$\left. \begin{array}{l} (i) \quad \frac{\mathcal{D} q_{max}^2}{k_B T} \gg 1 \\ (ii) \quad \frac{\mathcal{D} q_{max}^2}{k_B T} \ll 1 \end{array} \right\} \quad (2.161)$$

dentre as quais, a condição (i) corresponde a um sistema ferromagnético forte (não muito fraco) [17]. Assim, substituindo o limite superior na integral da Equação (2.160) pela

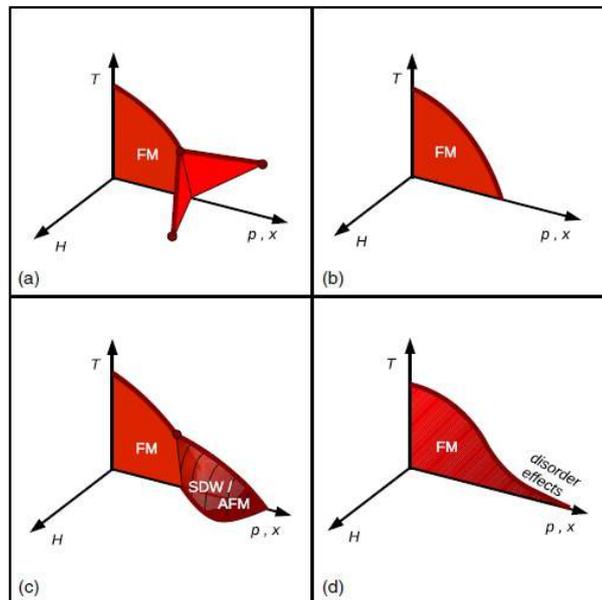
⁶⁰ K_0^2 e as concentração de constituintes ferromagnéticos estão relacionados como segue: $K_0^2 \propto (c_F - c)$, em que c_F e c são a concentração crítica e concentração de constituintes ferromagnéticos na devida ordem.

infinitude, conclui-se que a contribuição na resistividade de metais ferromagnéticos itinerantes em virtude do espalhamento elétron-mágnon é dada por:

$$\rho_{-+}^{SW} = \frac{32}{3} \pi^3 \rho_0 \left(\frac{\Delta E}{\varepsilon_F} \right) \left(\frac{k_B T}{\mathcal{D} k_F^2} \right)^2 \zeta(2) \quad (2.162)$$

[17], onde $\zeta(2) \doteq 1,64$ é a função zeta de Riemann do argumento 2. Em outras palavras, o espalhamento de elétrons de condução por ondas de spin ferromagnéticas dá origem a uma contribuição dependente da temperatura T^2 para a resistividade elétrica em metais ferromagnéticos: $\rho = AT^2$. Na Equação (2.162), a rigidez de onda de spin, \mathcal{D} , aparece no denominador, de modo que, quanto mais suave forem os modos de mágnon, maior será essa contribuição para a resistividade. Em ferromagnetos quânticos itinerantes (*desordenados e limpos*⁶¹), um comportamento não analítico da rigidez da onda de spin

⁶¹ Em muitos metais ferromagnéticos quânticos metálicos desordenados, a *transição de fase quântica* (QPT) é contínua, ou de segunda ordem, enquanto a QPT daqueles limpos é descontínua, ou de primeira ordem. Sistemas metálicos ferromagnéticos suficientemente limpos, tanto de momentos localizados quanto itinerantes, possuem um acoplamento da magnetização aos modos suaves eletrônicos, cujos efeitos são tão fortes que levam esses materiais, genericamente, a uma transição de primeira ordem induzida por flutuação. Quando efeitos de campo magnético externo estão incluídos, o diagrama de fases desses ferromagnetos apresentam *asas tricríticas*, como mostra o quadro (a) da figura abaixo [33]. Isso é uma decorrência da diminuição dos modos suaves eletrônicos com o aumento da temperatura, resultando em um *ponto tricrítico* (TCP) no diagrama de fases. Se a força da desordem exceder um valor crítico, a desordem suprime a temperatura tricrítica a zero [nos *pontos finais críticos* (QCEPs) nas pontas das asas], permanecendo como uma transição de segunda ordem. Em contrapartida, ferromagnetos fortemente desordenados quase sempre mostram uma transição contínua, como ilustra o quadro (b) da figura, uma vez que a desordem é forte o suficiente para suprimir a temperatura tricrítica a zero. Sistemas fracamente desordenados, porém, são exceções desse padrão geral. Essas previsões teóricas são apenas válidas para sistemas onde a transição de ordenamento magnético é para um estado ferromagnético homogêneo. Materiais cuja ordem magnética compete com o ferromagnetismo homogêneo a baixas temperaturas possuem um comportamento como aquele ilustrado no quadro (c). Congelamento de vidro de spin e efeitos de Griffiths quânticos a baixas temperaturas podem ocorrer em sistemas desordenados a baixas temperaturas. Esses fenômenos podem aumentar ou competir com o comportamento crítico, como exibe o quadro (d).



como uma função da magnetização, m , surge do acoplamento entre os modos suaves não críticos e as flutuações de spin, o que leva a uma interação efetiva de longo alcance (esta mediada por difusões ou por suas contrapartes limpas⁶²). Graças a esses modos suaves não críticos, as flutuações críticas de spin interagem através das forças atrativas de longo alcance dependentes da dimensionalidade [111]. Para sistemas ferromagnéticos quânticos itinerantes desordenados, o coeficiente da rigidez de ondas de spin, \mathcal{D} , como uma função não analítica da magnetização é expresso por:

$$\mathcal{D}(m \rightarrow 0) = \begin{cases} c_d m [m^{-(4-d)/2} + \mathcal{O}(1)] & (2 < d < 4) \\ c_4 m [\ln(1/m) + \mathcal{O}(1)] & (d = 4) \end{cases} \quad (2.163)$$

e $\mathcal{D}(m \rightarrow 0) \sim m$ para $d > 4$ [111], em que $m = (n_\uparrow - n_\downarrow)/n$, com n_\uparrow e n_\downarrow sendo as densidades de elétrons \uparrow e \downarrow , respectivamente, e $n = n_\uparrow + n_\downarrow$. Já para sistemas ferromagnéticos quânticos itinerantes limpos, tem-se:

$$\mathcal{D}(m \rightarrow 0) = \begin{cases} \tilde{c}_d m [m^{-(3-d)} + \mathcal{O}(1)] & (1 < d < 3) \\ \tilde{c}_3 m [\ln(1/m) + \mathcal{O}(1)] & (d = 3) \end{cases} \quad (2.164)$$

e $\mathcal{D}(m \rightarrow 0) \sim m$ para $d > 3$ [111]. Nessas equações, c_d e \tilde{c}_d são constantes positivas [111]. Portanto, em um ponto crítico quântico ferromagnético (FQCP), a rigidez de onda de spin desaparece; adicionalmente, aqui, a concentração de constituintes ferromagnéticos também é igual à concentração crítica, isto é, $K_0^2 = 0$. Como conclusão, entende-se que, nesse ponto de transição, a resistividade é finita e, no limite $T \rightarrow 0$, é dada por:

$$\rho_{c=c_F}^{paramag} = 64\pi\rho_0\Gamma\left(\frac{8}{3}\right)\zeta\left(\frac{5}{3}\right)\left(\frac{3\pi k_B T}{\varepsilon_F}\right)^{\frac{5}{3}} + \mathcal{O}\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2 \quad (2.165)$$

[17], ou seja, $\rho \propto T^{\frac{5}{3}}$ no FQCP.

Embora ferromagnetos isotrópicos apresentem uma contribuição para a resistividade a baixas temperaturas via espalhamento elétron-mágnon da forma $\rho \propto T^2$, ferromagnetos anisotrópicos exibem um comportamento exponencial característico $e^{-\Delta/k_B T}$ [112], porquanto o *gap* de energia de mágnon, Δ , que representa a energia mínima requerida para excitar uma onda de spin, é determinada pelas energias anisotrópicas. Esse comportamento revela que, em temperaturas abaixo de Δ , a contribuição para a resistividade devido à interação elétron-mágnon cai exponencialmente com a diminuição da temperatura em um ferromagneto metálico com um *gap*, seja na presença de anisotropia ou de

⁶² Enquanto, em sistemas desordenados, os modos suaves são as “difusões” que produzem os efeitos de localização fraca; em sistemas limpos, são as excitações partícula-buraco que levam às não analiticidades nos líquidos de Fermi, que são análogos aos efeitos de localização fraca [111]

um campo magnético externo, e que a contribuição para a resistividade a temperaturas suficientemente baixas é esperada para ser $\rho \propto T e^{-\Delta/k_B T}$ [113], para $k_B T \ll \Delta$.

A supressão dos mágnons pelo campo magnético também diminui a resistividade elétrica de baixa temperatura, em razão de um congelamento parcial do espalhamento elétron-mágnon. Abaixo de uma temperatura característica T_F , a difusão entre os elétrons de condução e os mágnons está totalmente congelada, ao passo que o amortecimento das ondas de spin é induzido pelo campo. Em termos de variações de resistividade induzidas por campo magnético e acima de T_F , é conveniente escrever:

$$\Delta\rho(T, B) = \rho(T, B) - \rho(T, B = 0) \approx \Delta\rho_{mag}(T, B)$$

[114], posto que as demais contribuições para a resistividade ou são fracamente dependentes a um campo magnético aplicado ou não contribuem de forma significativa dentro de uma determinada faixa de campo. A resistividade magnética, $\rho_{mag}(T, B)$, da equação, devido à desordem de spin, é essencialmente dominada pela interação elétron-mágnon, uma vez que é influenciada pelo coeficiente de rigidez de troca de ondas de spin, \mathcal{D} . Para um ferromagnetismo de banda, a alta resistividade de campo magnético longitudinal conduzida pelo espalhamento elétron-mágnon segue aproximadamente uma dependência $B \ln(B)$, expressa por:

$$\Delta\rho(T, B) \approx \rho(T, B) - \rho(T, B = 0) \propto \frac{BT}{\mathcal{D}(T)^2} \ln\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (2.166)$$

válida para ferromagnetos cúbicos, com um ramo de mágnon acústico de baixa energia, tanto de metais de transição $3d$ quanto aqueles fracos e semi-metálicos, dentre outros [114]. Tal expressão para $\rho_{mag}(T, B)$ fornece uma interpretação das ondas de spin de baixa energia, incluindo os efeitos de alto campo magnético na difusão de inversão de spin e a renormalização da massa de mágnon. A dependência com o campo magnético da resistividade magnética está diretamente relacionada com o *gap* induzido por campo na relação de dispersão de mágnon que reduz o número de excitações de spin coletivo, como mostra a magnetoresistência teórica para o ferro na inserção da Figura 2.26 [114]. Aqui, observa-se que são teoricamente necessários campos magnéticos bastante altos para suprimir o espalhamento elétron-mágnon nesse forte ferromagneto. Conforme a temperatura aumenta, a dependência com a temperatura da magnetoresistividade de alto campo revela um forte aumento de $\Delta\rho_{mag}(T, B)$, graças ao aumento do valor da resistividade magnética a campo nulo com a temperatura (Lembrando que $\rho_{mag}(T, B = 0)$ é fortemente dependente de \mathcal{D}). O gráfico da Figura 2.26 revela, ainda, que, bem acima da saturação técnica da magnetização ($B \gg \mu_0 M_s$), a magnetoresistividade é negativa, quase linear - em razão da estrutura de banda - e não saturante no estado magnético de domínio único. Conclui-se, portanto, que o decréscimo da magnetoresistividade de alto campo é atribuído à redução

do processo de espalhamento elétron-mágnon, em virtude do amortecimento de ondas de spin em altos campos magnéticos.

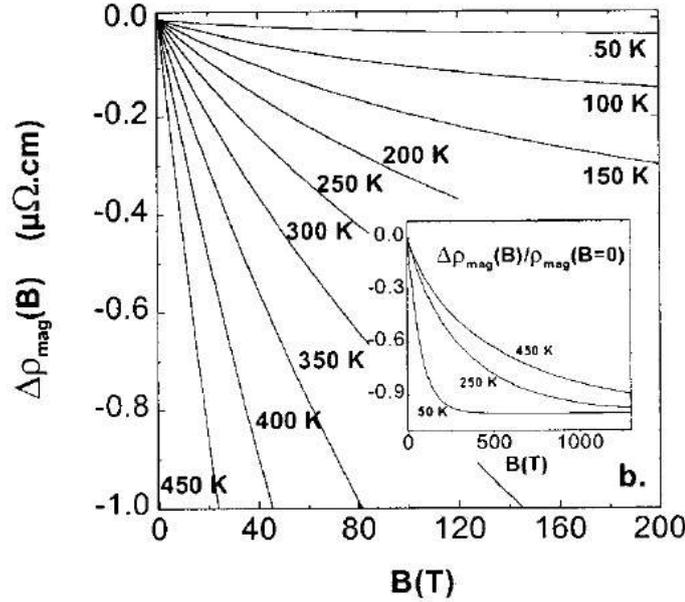


Figura 2.26 – Resistividade magnética de alto campo calculada para diferentes temperaturas, de 50 a 450 K. No detalhe da inserção, a magnetoresistência teórica de muito alto campo magnético, exibindo o campo de saturação do amortecimento de mágnon com os parâmetros do ferro. Gráfico reproduzido da Ref. [114].

2.5 Os sistemas férmions pesados

2.5.1 Modelos de Anderson periódico e de rede Kondo

O *modelo de impureza de Anderson* [115, 116] é um Hamiltoniano que descreve impurezas magnéticas diluídas em uma rede cristalina de materiais metálicos não magnéticos. O modelo aborda a hibridização de um elétron de condução com outro localizado, tratando o spin local como apenas outro elétron. Anderson construiu o modelo com a hipótese de que os férmions localizados desenvolvem um momento magnético local a partir da correlação Coulombiana entre os elétrons das camadas mais internas da impureza magnética. Os elétrons localizados têm origem dos elétrons d e f . Para o caso de uma única impureza, o Hamiltoniano é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma} \varepsilon_0 \hat{c}_{0\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{0\sigma} + U \hat{n}_{0\uparrow} \hat{n}_{0\downarrow} + \sum_{p\sigma} \left[V_{0p} \hat{c}_{0\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{p\sigma} + V_{0p}^* \hat{c}_{p\sigma} \hat{c}_{0\sigma}^{\dagger} \right] + \sum_{p\sigma} \varepsilon_p \hat{c}_{p\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{p\sigma} \quad (2.167)$$

onde 0 é o sítio da impureza e o índice p corresponde aos estados eletrônicos no outro sítio de rede [117]. Aqui, ε_0 é o nível de energia dos elétrons de impureza localizados, $\hat{c}_{p\sigma}^{\dagger}$ e $\hat{c}_{0\sigma}^{\dagger}$ são operadores de criação dos elétrons de condução e dos elétrons da impureza, respectivamente, U é a interação de Coulomb intra-atômica dos elétrons do sítio de impureza,

V_{0p} é o parâmetro de hibridização positiva entre os elétrons de condução e os elétrons localizados da impureza, ε_p é a energia cinética dos elétrons de condução. Vê-se, assim, que o primeiro e o segundo termos da Equação (2.167) são do Hamiltoniano não interagente para os elétrons localizados. O termo envolvendo U usualmente é muito grande para ser tratado como uma perturbação [118]; assim sendo, U é a escala de energia dominante de um modo geral. Seguidamente, o terceiro é o Hamiltoniano que refere-se à hibridização que acopla os orbitais de condução e da impureza, enquanto o quarto termo é o Hamiltoniano não interagente para os elétrons de condução.

A generalização do modelo é denominada *modelos de Anderson de muitas impurezas* [119]. Esses modelos são usados em muitas aplicações, como, por exemplo, física de superfície, física de sistemas de valência intermediária e teoria de férmions pesados. No caso de uma rede de impurezas, ou melhor, uma rede quimicamente ordenada de momentos locais, a generalização é chamada *modelo de Anderson periódico*, cuja forma mais simples⁶³ do Hamiltoniano é, de modo geral, dada por:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} [V_i \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{d}_\sigma + V_i^* \hat{d}_\sigma^+ \hat{c}_{i\sigma}] + \varepsilon_d \sum_{\sigma} \hat{d}_\sigma^+ \hat{d}_\sigma + U \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \quad (2.168)$$

[117], onde t é o valor de elemento de matriz de *hopping*, do sítio j para o sítio i , para vizinhos mais próximos t_{ij} ; $\hat{c}_{i\sigma}^+$ e $\hat{c}_{i\sigma}$ são os operadores de criação e de aniquilação, respectivamente, para o elétron de condução no sítio i com índice de spin σ , este podendo ter dois valores: \uparrow e \downarrow ; $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{i\sigma}$ é o operador para o número de elétrons; V_i é o parâmetro de hibridização positiva entre os orbitais localizados e de banda nos sítios vizinhos; \hat{d}_σ^+ e \hat{d}_σ são os operadores de criação e de aniquilação, respectivamente, para o elétron localizado da impureza; ε_d é a energia do elétron localizado da impureza; $\hat{n}_{d\sigma} = \hat{d}_\sigma^+ \hat{d}_\sigma$ é o operador para o número de elétrons localizados no sítio da impureza; o termo $U \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow$ descreve a energia de interação de Coulomb, U , entre elétrons da impureza do mesmo sítio. O modelo de Anderson periódico descreve sistemas como, por exemplo, os sistemas de elétrons f chamados metais férmions pesados. Para um sistema de elétrons f , o modelo básico é dado por:

$$\mathcal{H} = \varepsilon_c \sum_{i\sigma} \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{j\sigma} + \varepsilon_f \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma}^f + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow}^f \hat{n}_{i\downarrow}^f + \sum_{ij\sigma} [V_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{f}_{j\sigma} + V_{ij}^* \hat{f}_{j\sigma}^+ \hat{c}_{i\sigma}] \quad (2.169)$$

onde c e f denotam os elétrons de condução e os elétrons localizados da impureza, respectivamente [117].

⁶³ O caso mais simples se refere a ignorar a degenerescência orbital do estado localizado, tratando-o apenas como um estado com degenerescência de spin [120]. Ademais, outros termos, como transferência de segundo vizinho por exemplo, não são adicionados ao Hamiltoniano.

Sistemas férmions pesados são materiais de *rede Kondo*, esta definida como uma rede periódica de momentos locais que se acopla com os elétrons de condução via efeito Kondo. No *limite Kondo*⁶⁴, o modelo de Anderson periódico converte-se no Hamiltoniano do *modelo de rede Kondo*:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + j_K \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.170)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons de condução, enquanto o segundo é a troca Kondo ($j_K > 0$), sendo $\mathbf{S}_i = \sum_{\alpha\beta} (\sigma_{\alpha\beta}/2) \hat{f}_{i\alpha}^{\dagger} \hat{f}_{i\beta}$ o spin localizado e $\mathbf{s}_i = \sum_{\alpha\beta} (\sigma_{\alpha\beta}/2) \hat{c}_{i\alpha}^{\dagger} \hat{c}_{i\beta}$ o spin dos elétrons de condução [122]. Constata-se que, diferentemente do modelo periódico de Anderson, o modelo de rede Kondo não trata o spin local como outro elétron, mas, sim, como uma entidade. É importante também notar que o modelo de rede Kondo é uma extensão do modelo Kondo de impureza única para uma rede de impurezas de Kondo [123]. Todavia, enquanto o modelo Kondo de impureza única propicia o efeito Kondo de impureza única apenas, o modelo de rede Kondo, além da blindagem dos momentos locais na rede, permite a competição entre a interação magnética RKKY e o efeito Kondo⁶⁵, graças à alta concentração de íons magnéticos. Apesar da Equação (2.170) ser o Hamiltoniano frequentemente usado para estudar o modelo de rede Kondo - porquanto tanto o acoplamento RKKY quanto o efeito Kondo poderem ser obtidos a partir do termo de troca Kondo -, geralmente, é acrescentado o termo de interação magnética entre sítios quando se lida com esquemas de aproximação - em razão de ser difícil de obter os dois efeitos iniciando pela interação de troca Kondo:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + j_K \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i + j_H \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.171)$$

onde J_H é a interação entre os spins localizados dos vizinhos mais próximos [124].

As propriedades físicas dos sistemas férmions pesados são compreendidas abaixo de uma temperatura característica T^* , esta podendo ser muito próxima de T_K , para um sistema Kondo diluído correspondente⁶⁶. A rede periódica de íons magnéticos dos férmions pesados permite que o seu estado fundamental seja de natureza coerente com escala de energia $k_B T_{coh}$, sendo T_{coh} geralmente muito menor do que T^* , e, ainda, que seus aspectos

⁶⁴ *Limite Kondo* é aquele de baixa concentração de impurezas magnéticas em um metal, no qual os elétrons de condução interagem com os estados localizados de spins, *up* e *down*, dos átomos da impureza via efeito Kondo; de modo que tais átomos estejam distantes o suficiente para que tanto o acoplamento RKKY quanto a sobreposição entre diferentes estados das impurezas possam ser desprezíveis [121].

⁶⁵ As definições do efeito Kondo e do acoplamento RKKY estão tratadas no Apêndice A, Seções A.3-A.4, respectivamente.

⁶⁶ Sistemas Kondo diluídos possuem uma temperatura característica T^* comparável a T_K , porque as propriedades termodinâmicas, até mesmo a alta massa efetiva, são determinadas pelos efeitos de um único íon magnético [125]. Diferentemente de uma rede Kondo, sistemas Kondo diluídos possuem seus íons magnéticos distribuídos aleatoriamente na estrutura cristalina.

físicos sejam descritos pela teoria de líquido de Fermi de Landau no estado de coerência. A definição e as características físicas dos sistemas férmions pesados e a competição entre o acoplamento RKKY e o efeito Kondo são abordados nas subseções a seguir.

2.5.2 Definição e principais propriedades físicas dos sistemas férmions pesados

Os sistemas férmions pesados são aqueles que possuem um aumento anômalo do *coeficiente linear do calor específico eletrônico* (ou *coeficiente de Sommerfeld*), γ , maior que um valor arbitrário de $400 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ [120], este podendo atingir valores até 1000 vezes maiores do que aqueles obtidos para os metais comuns⁶⁷. Compostos intermetálicos que contêm um elemento da série dos lantanídeos (orbitais $4f$) ou dos actinídeos (orbitais $5f$) com a camada do elétron f parcialmente cheia são aqueles que possuem o comportamento de sistemas férmions pesados [125], em razão da instabilidade da configuração eletrônica, o que dá origem a flutuações de carga ou de spin. O forte acoplamento entre os elétrons de condução e a característica de flutuações de momento local dos elétrons f proporciona um enorme aumento da massa efetiva das quasipartículas assim formadas abaixo de uma *temperatura característica de coerência*, T_{coh} ($\ll T_K$), levando ao aumento de γ , uma vez que, nessa região, tem-se:

$$\gamma = \frac{V_m k_F k_B m^*}{3\hbar^2}, \quad (2.172)$$

sendo V_m o volume molar, k_F o raio da esfera de Fermi, k_B constante de Boltzmann, m^* a massa efetiva das quasipartículas e \hbar a constante de Plank [127]. O comportamento fortemente correlacionado em baixas temperaturas entre os elétrons de condução e os momentos locais f leva tais sistemas ou a permanecerem no estado normal ou a apresentarem um ordenamento magnético – em sua maioria, antiferromagnético⁶⁸ – ou, ainda, a tornarem-se supercondutores.

No estado normal, a resistividade em alguns compostos a temperaturas muito baixas, graças aos efeitos de coerência, possui a forma:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{e-e} = \rho_0 + AT^2 \quad (2.173)$$

onde ρ_0 é independente da temperatura, devido a impurezas e a defeitos da rede cristalina, e ρ_{e-e} é o termo de espalhamento dependente da temperatura, que é proporcional à

⁶⁷ O termo *férmions pesados moderados* é usado para sistemas com valores de coeficiente linear do calor específico eletrônico relativamente altos, mas menores que $400 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$. Contudo, o termo *férmions pesados* também é usado para descrever alguns sistemas com γ relativamente baixo, como U_2PtC_2 ($75 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$), U_6Fe ($24 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$) e U_6Co ($21 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$) [126].

⁶⁸ Isso decorre porque a origem do estado antiferromagnético vem do acoplamento de longo alcance entre os momentos locais f . O estado ferromagnético, por outro lado, ocorre graças ao forte acoplamento entre os momentos locais f e os elétrons de condução, isto tratado mais adiante.

densidade de estados no nível de Fermi:

$$\rho_{e-e} \propto [N(\epsilon_F)]^2 (k_B T)^2 \quad (2.174)$$

[128], que, por sua vez, está relacionado à massa efetiva: $N(\epsilon_F) \propto m^*$; como consequência, o coeficiente de espalhamento é proporcional à massa efetiva das quasipartículas: $\sqrt{A} \propto m^*$ [129]. À vista disso, vê-se que, nessa região, a resistividade se deve à dispersão das quasipartículas pesadas entre si. Tal espalhamento acarreta numa resistividade $\rho \propto (T/T_{coh})^2$. Em torno da temperatura característica T^* , o grande coeficiente de Sommerfeld se desenvolve acentuadamente, levando o calor específico, dado por $C(T)/T \equiv \gamma$, a um aumento anômalo em comparação com os metais ordinários. (Abaixo de 10 K, o coeficiente do calor específico $\gamma(T)$ é fortemente dependente da temperatura [130].) Na região a baixas temperaturas, origina-se, ainda, graças também à interação de troca entre os spins, uma grande suscetibilidade magnética (paramagnética), que é altamente dependente da temperatura e da pressão. Em temperaturas ainda mais baixas, a suscetibilidade se torna aproximadamente constante. Essa suscetibilidade fortemente aumentada e quase independente da temperatura é interpretada como a suscetibilidade de Pauli das quasipartículas. Assim como nos metais ordinários, a suscetibilidade magnética e o coeficiente eletrônico do calor específico dos metais férmions pesados são proporcionais entre si, relação esta expressa pela razão de Wilson. No entanto, graças aos seus valores fortemente aumentados por causa da alta massa efetiva, desvia-se do valor dos elétrons livres, $R_W = 1$,

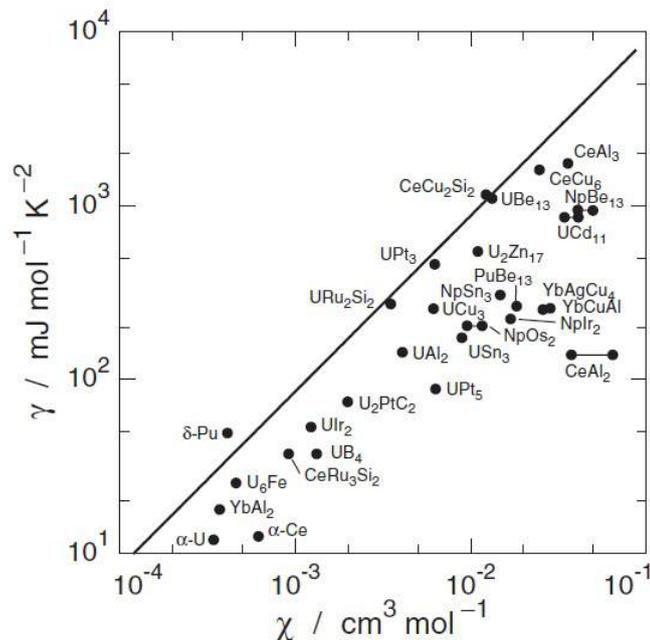


Figura 2.27 – Coeficiente eletrônico do calor específico, γ , em função dos valores de baixa temperatura da suscetibilidade magnética, $\chi \rightarrow 0$, de alguns intermetálicos férmions pesados. A linha reta representa $R_W = 1$. Gráfico reproduzido da Ref. [125].

como exhibe o gráfico da Figura 2.27 [125]. Para os férmions pesados, $R_W \approx 1$.

Por outro lado, a altas temperaturas, os momentos f locais e os elétrons de condução estão desacoplados, uma vez que os elétrons f estão fortemente localizados. Em razão disso, os metais férmions pesados possuem um comportamento similar aos metais ordinários. Acima de 200 K, como os elétrons f transportam momentos magnéticos, os metais férmions pesados no estado normal obedecem à *lei de Curie-Weiss*, esta dada por:

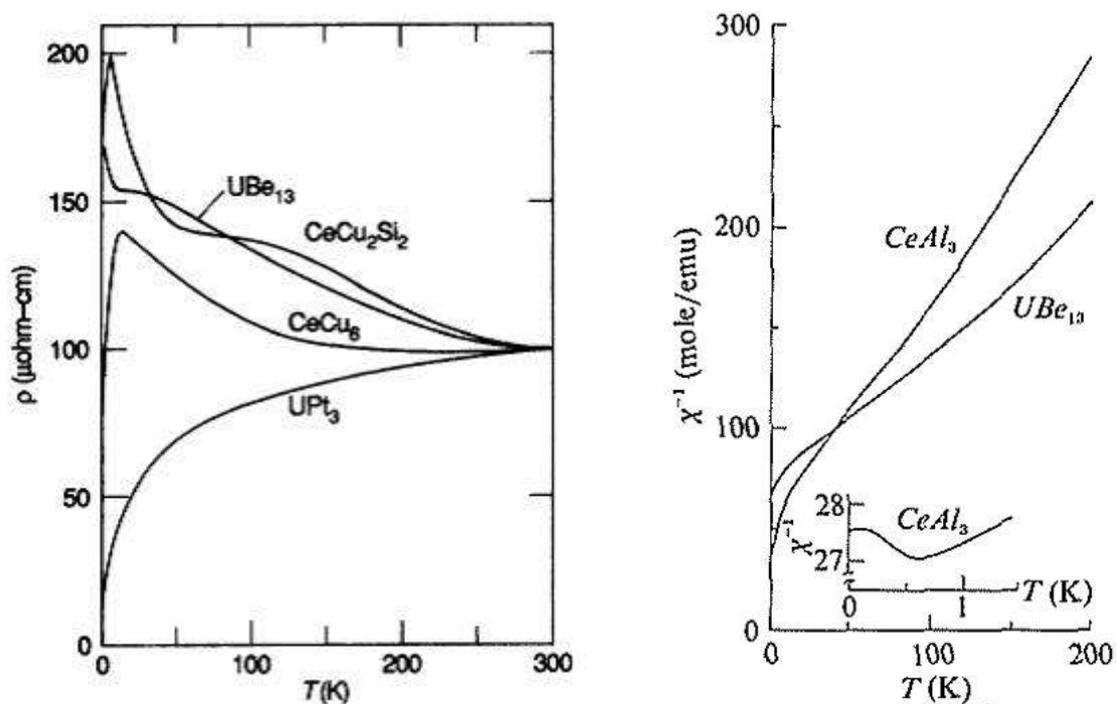
$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_{CW}} \quad (2.175)$$

onde C é a constante de Curie, que leva a um momento magnético da ordem de 2,2–3 μ_B , e Θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss, que possui valor negativo aqui, o que indica a existência de momentos f localizados [120, 130]. Próximo à temperatura ambiente, os momentos f , fracamente interagentes entre si, sofrem forte espalhamento com os elétrons de condução, o que torna a resistividade elétrica alta nessa região, sendo algumas ordens de grandeza maior do que aquela apresentada pelos metais ordinários.

Para exemplificar o que foi descrito até aqui, a Figura 2.28 [120, 130] mostra as curvas de resistividade, do coeficiente do calor específico e da suscetibilidade magnética de alguns metais férmions pesados em função da temperatura. Observam-se picos na resistividade abaixo de 50 K nas curvas da Figura 2.28a [130], exceto no composto UPt₃. O máximo da resistividade se deve à rede Kondo, diferentemente do que ocorre em sistemas de impureza única. O ponto mais alto das curvas corresponde a T_{coh} , temperatura de *crossover* entre o regime localizado e deslocalizado: Nessa região, os momentos locais f e os elétrons de condução estão fortemente correlacionados. Na região $T < T_{coh}$, observa-se uma queda acentuada da resistividade, que indica ou o desaparecimento da difusão aleatória dos momentos magnéticos ou o alinhamento desses nessas regiões de temperatura. O composto UPt₃ é um caso diferente: Aqui, a resistividade decresce monotonicamente com a temperatura devido a flutuações de spin [131].

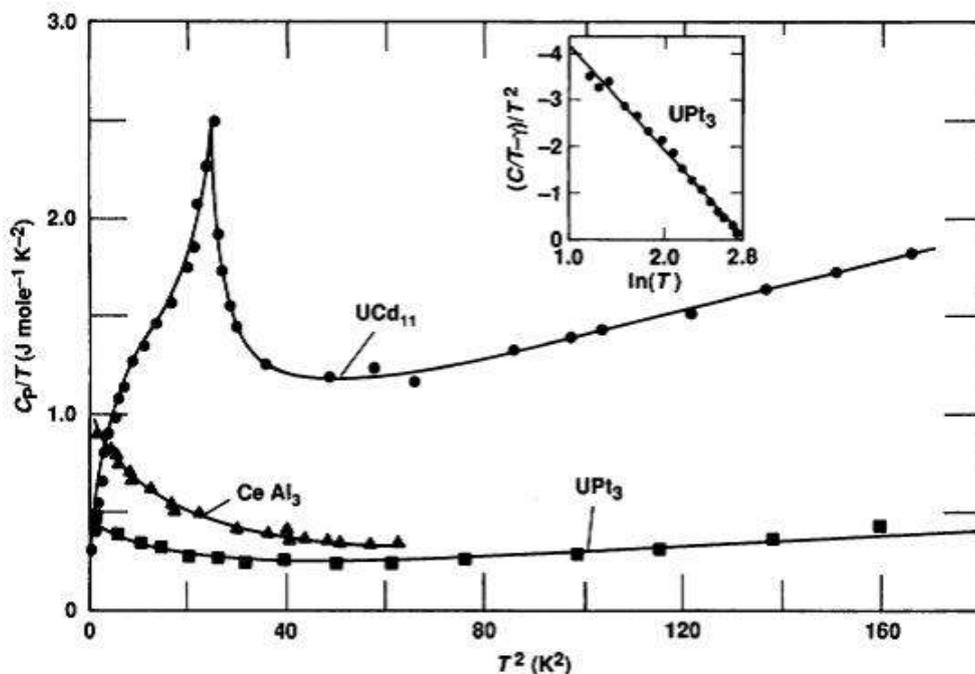
Seguidamente, a dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura é mostrada na Figura 2.28b [120]. Aqui, é visto que a forma de Curie-Weiss acima de 100 K corresponde ao comportamento do momento local dos elétrons f e que as curvas são amplas em baixas temperaturas, mas com variações, como mostra o detalhe para o composto CeAl₃. Perto de $T = 0$ K, χ é normalmente constante e indica um comportamento itinerante, devido à elevada massa efetiva. Logo, o aparecimento da suscetibilidade de Pauli indica ausência de momentos locais em consequência da forte correlação entre os elétrons f e os elétrons de condução.

As curvas do calor específico da Figura 2.28c [130] mostram a dependência de γ em temperaturas mais baixas. O aumento dos valores desse coeficiente se deve à elevada densidade de estados no nível de Fermi, por causa da contribuição dos elétrons f . O



(a)

(b)



(c)

Figura 2.28 – Gráficos em função da temperatura de diversos metais de elétrons pesados: (a) resistividade elétrica [130]; (b) suscetibilidade magnética [120]; (c) calor específico [130].

pico tipo λ apresentado na curva do UCd_{11} mostra a transição antiferromagnética desse material, sendo 5 K a temperatura de Néel. Já o composto UPt_3 mostra uma componente adicional na sua curva de calor específico $\delta T^3 \ln T$, que corresponde, mais uma vez, a flutuações de spin [132], como exibe a inserção da figura.

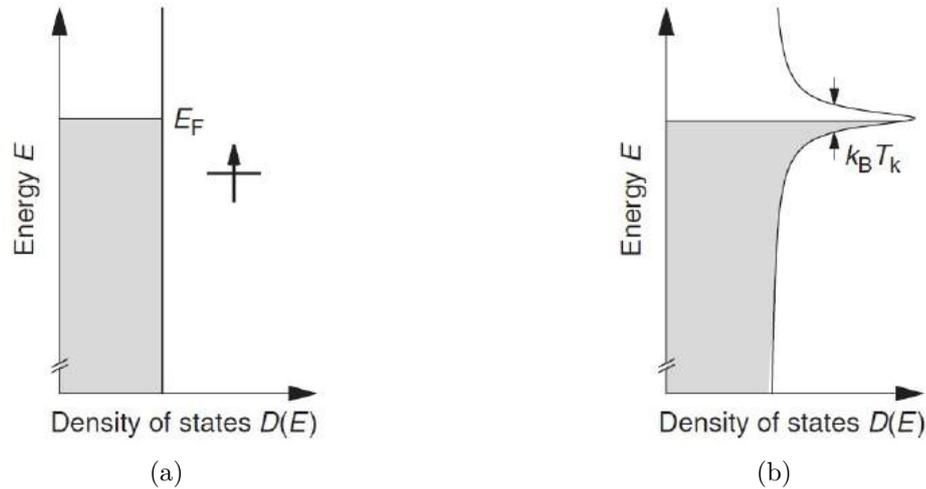


Figura 2.29 – Densidade de estados na energia de Fermi. (a) Em $T \gg T^*$, a densidade de estados dos elétrons de condução. O nível de energia dos elétrons f está indicado por uma linha com um símbolo de spin. (b) Em $T \ll T^*$, uma banda estreita das quasipartículas pesadas é formada pelos elétrons f . Figuras reproduzidas da Ref. [125].

Observa-se, portanto, que um grande número de compostos férmions pesados torna-se um líquido de Fermi, de modo que a teoria de líquido de Fermi de Landau, tão bem aplicada aos metais ordinários, é capaz de explicar a física desses sistemas fortemente correlacionados abaixo da temperatura de coerência, T_{coh} , graças à blindagem Kondo em cada sítio da estrutura periódica da rede Kondo. Nesses sistemas de quasipartículas pesadas, os elétrons $4f$ e $5f$ hibridizam com os elétrons de condução abaixo de T_{coh} por interação de troca, mas tal hibridização efetiva é fraca em virtude dos elétrons f serem fortemente localizados. As bandas f assim formadas são as bandas das quasipartículas, que deslocaram-se até o nível de Fermi, tornando-se estreitas (da ordem de m/m^*), devido à forte correlação [120, 127]. É esse estreitamento na energia de Fermi que origina o aumento anômalo da massa efetiva. Tal deslocamento também causa um enorme aumento na densidade de estados na energia de Fermi. Todo esse comportamento aqui exposto está esquematizado na Figura 2.29 [125], onde é visto que a densidade de estados muito abaixo de T^* é tipificado no gráfico por um pico pronunciado em ϵ_F . A densidade de estados no nível de Fermi varia fortemente com a temperatura quando a massa efetiva altamente térmica, m^* , desenvolve-se. Se não existisse a hibridização efetiva entre os elétrons de condução e os elétrons f , estes últimos seriam localizados em seus sítios atômicos. Como conseqüência, o termo quadrático na resistividade seria desprezível e as demais propriedades termodinâmicas de líquido de Fermi não apareceriam. Ainda segundo a teoria de

líquido de Fermi, a razão de Kadowaki–Woods para os férmions pesados é:

$$R_{KW} \sim 1 \times 10^{-5} \mu \cdot \text{cm}(\text{K} \cdot \text{mol}/\text{mJ})^2$$

[133] sobre uma faixa muito grande de renormalizações de massa, como mostra a Figura 2.30 [125]. Embora a maioria dos sistemas férmions pesados tornem-se líquidos de Fermi a temperaturas muito baixas, há aqueles que exibem comportamento de não líquido de Fermi. A Subseção 2.5.4 trata dessa questão.

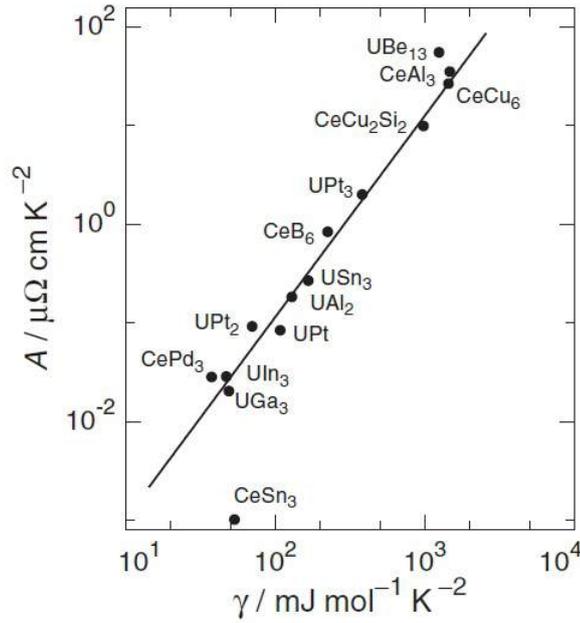


Figura 2.30 – Dependência do coeficiente de espalhamento da resistividade, A , com o coeficiente eletrônico do calor específico, γ , para alguns intermetálicos férmions pesados. A linha reta reflete a relação de Kadowaki–Woods: $A \propto \gamma^2$. Gráfico reproduzido da Ref. [125].

O ordenamento magnético de longo alcance dos metais férmions pesados ocorre quando o acoplamento RKKY domina o efeito Kondo^{69,70}. A transição de fase de ordenamento magnético é definida pela perda de entropia molar, cujo valor é menor do que $R \ln 2$, e os estados ordenados são caracterizados por pequenos momentos ordenados [134]. O magnetismo desses sistemas é itinerante quando as *quasi*-partículas pesadas envolvidas são itinerantes, cujo problema envolve flutuações de spin. Geralmente, compostos férmions pesados de terras-raras possuem um magnetismo localizado, em razão de seus elétrons $4f$ serem mais localizados em seus sítios atômicos em comparação aos elétrons $5f$ dos actínídeos. Em contrapartida, nem todos os compostos férmions pesados de actínídeos apresenta um magnetismo de caráter itinerante. Isso porque o magnetismo itinerante depende da densidade de estados próximo ao nível de Fermi e da posição dos elétrons $5f$ relativamente ao nível de Fermi ou da interação de troca dos spins opostos [135]. Desse modo,

⁶⁹ As definições do efeito Kondo e do acoplamento RKKY são abordadas no Apêndice A, Seções A.3–A.4.

⁷⁰ A competição entre a interação RKKY e o efeito Kondo é discutida na próxima subseção.

a instabilidade da superfície de Fermi leva os orbitais f de momento local a constituírem estados itinerantes.

Como já visto para o composto UCd_{11} , a transição de fase de ordenamento magnético é observada como uma anomalia nas curvas da resistividade e do calor específico em função da temperatura. Isso é ilustrado na Figura 2.31 [136], para o composto antiferromagnético CeAuSb_2 , e na Figura 2.32 [137,138], para os ferromagnéticos YbNi_4P_2 e YbNi_2 . Para o primeiro sistema, a anomalia da transição de fase é observada em torno de $T_N \cong 6,6$ a $6,8$ K, devido ao alinhamento dos spins dos elétrons f locais, o que caracteriza um antiferromagnetismo localizado. Diferentemente do CeAuSb_2 , existem compostos de elétrons pesados que apresentam a anomalia de ordenamento magnético devido à instabilidade da superfície de Fermi, dando condições para uma transição supercondutora subsequente, tendo como exemplo o sistema antiferromagnético e supercondutor U_2Zn_{17} [139]. Como já explanado, materiais com esse comportamento possuem ordenamento magnético com caráter itinerante. Outros compostos com ordenamento antiferromagnético itinerante que podem ser citados como exemplos são o férmion pesado moderado NpSn_3 [140,141], cujos elétrons $5f$ possuem natureza itinerante, e o férmion pesado de terra-rara CeCu_6 [142], que ordena-se magneticamente por flutuação de spin. Dependendo da concentração de níquel, o sistema férmion pesado de terra-rara $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ ou possui ordenamento antiferromagnético itinerante ($x \leq 0,2$) a localizado ($0,2 < x < 0,75$) ou entra no regime de líquido de Fermi ($x > 0,75$), porquanto a variação da concentração de níquel proporciona uma clara competição entre o acoplamento RKKY e o efeito Kondo [143]. Tal competição pode levar até mesmo à destruição do efeito Kondo no QCP e a ordem magnética é restaurada em alguns compostos, como no antiferromagnético CeRhSi_3 [144] por exemplo. Compostos férmions pesados antiferromagnéticos baseados em cério e urânio diminuem seus respectivos coeficientes do calor específico abaixo de T_N , em virtude de um campo magnético interno criado pela transição de ordenamento magnético - fenômeno

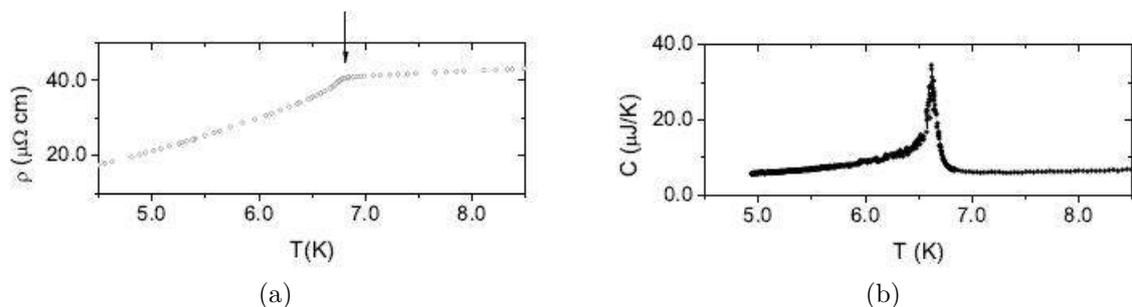


Figura 2.31 – Comportamento das propriedades de transporte em função da temperatura do composto CeAuSb_2 em pressão ambiente: (a) resistividade elétrica; (b) calor específico. A seta marca a anomalia de uma transição antiferromagnética na curva da resistividade em $T_N = 6,8$ K; já no calor específico, essa anomalia é observada em $T_N = 6,8$ K. Essa pequena diferença se deve à técnica de medição do calor específico adotada pelos autores que resulta em um desvio da temperatura do calor fornecido à amostra. Os gráficos foram reproduzidos da Ref. [136].

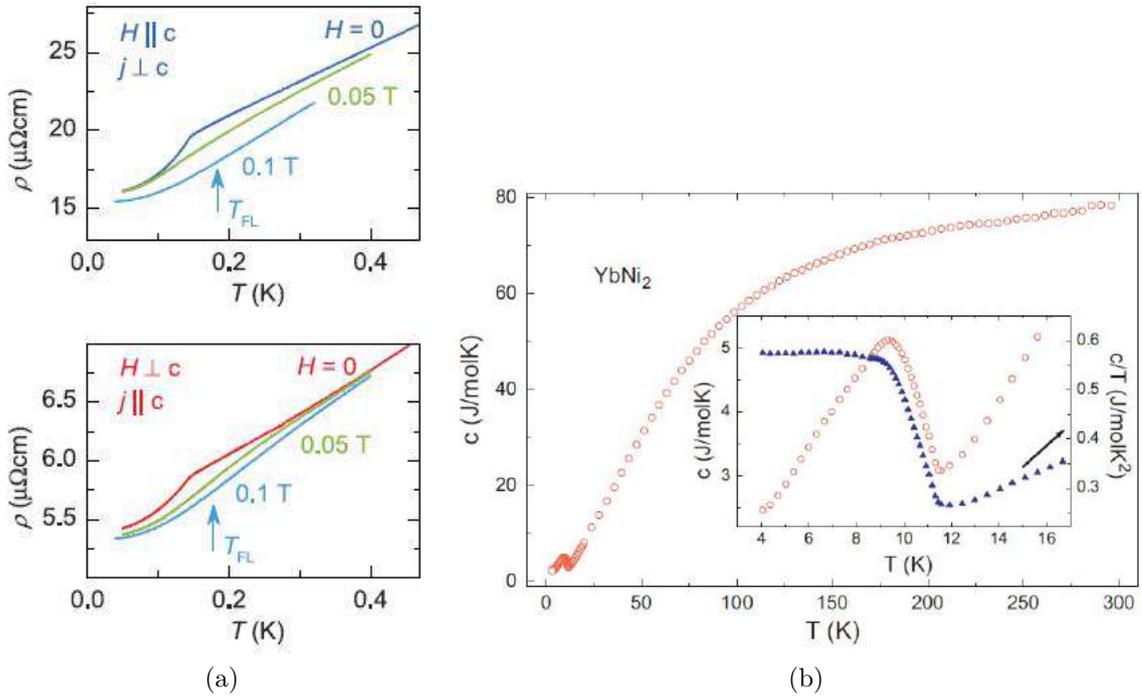


Figura 2.32 – Dependência com a temperatura: (a) da resistividade elétrica do YbNi_4P_2 (Segundo os autores, a transição de fase ferromagnética ocorre em $T_C = 0,17$ K e, abaixo desse valor, a resistividade apresenta um comportamento de uma lei de potência T^n , onde $n_{\perp} = 2,9$ e $n_{\parallel} = 2,5$, provavelmente, por causa de espalhamento de mágnons ferromagnéticos.) [137]; (b) do calor específico do YbNi_2 (Aqui, o composto tem uma ordem ferromagnética abaixo de $T_C = 10,5$ K. Os gráficos do detalhe inserido mostram a região da transição e a curva de C/T vs. T .) [138].

este que não é observado no YbBiPt [145]. O coeficiente do calor específico do YbBiPt permanece com o mesmo valor na fase magneticamente ordenada.

Prosseguindo, a Figura 2.32 [137, 138] mostra a dependência com a temperatura da resistividade do ferromagnético YbNi_4P_2 e do calor específico do YbNi_2 , este também com transição ferromagnética. As curvas da resistividade do composto YbNi_4P_2 são apresentadas em função do campo magnético aplicado em duas direções com relação ao eixo cristalográfico c : $H \parallel c$ e $H \perp c$. Observa-se a anomalia da transição ferromagnética em campo nulo, que, segundo os autores, desaparece em campos magnéticos $\mu_0 H \geq 0,05$ T, independentemente da sua direção. Já o sistema YbNi_2 , com $T_C = 10,5$ K, possui uma curva do calor específico que exibe uma anomalia com um pico em 9,4 K. Enquanto o YbNi_2 exibe um ferromagnetismo de momento local induzido, o sistema YbNi_4P_2 mostra um estado ferromagnético itinerante. Apesar de ambos terem uma anomalia em forma de lambda na transição de ordenamento ferromagnético na curva do calor específico, o composto YbNi_4P_2 possui tal anomalia muito mais pronunciada⁷¹, o que indica uma transição de fase de segunda ordem. O primeiro composto férmion pesado ferromagnético baseado em urânio com mais alto valor do coeficiente do calor específico foi o sistema itinerante $\text{UIr}_2\text{Zn}_{20}$ [146], cuja transição de ordenamento magnético é de primeira ordem. Na fase

⁷¹ Ver Ref. [137].

ferromagnética de uma rede Kondo, a literatura tem reportado que os elétrons de condução e momentos locais f estão fortemente acoplados; todavia, tais momentos locais f não fazem parte da superfície de Fermi e ordenam em um estado fundamental ferromagnético, ao mesmo tempo que os elétrons de condução formam um mar de Fermi com uma superfície de Fermi [147]. Como resultado, o efeito Kondo é destruído e a superfície de Fermi é pequena⁷².

Quanto à fase supercondutora, a sua origem nos metais férmions pesados ainda é uma discussão a ser definida, mas sabe-se que sua natureza é não convencional. Enquanto os pares de Cooper são os responsáveis pelo estado supercondutor nos metais ordinários, conforme a *teoria BCS*⁷³, são os próprios elétrons f os responsáveis por esse fenômeno nos metais férmions pesados. Um salto muito acentuado nos valores do calor específico, na temperatura de transição supercondutora, que é proporcional à densidade de estados no nível de Fermi, evidencia isso, como mostra a Figura 2.33 [120]. É provável que o mecanismo de emparelhamento não convencional desses elétrons f seja via flutuações magnéticas. Em determinados metais férmions pesados itinerantes baseados em urânio, por exemplo, a fase supercondutora ocorre dentro da fase magneticamente ordenada, como mostra a Figura 2.34 [38]. Já nos metais ordinários, a supercondutividade e o magnetismo são fenômenos excludentes.

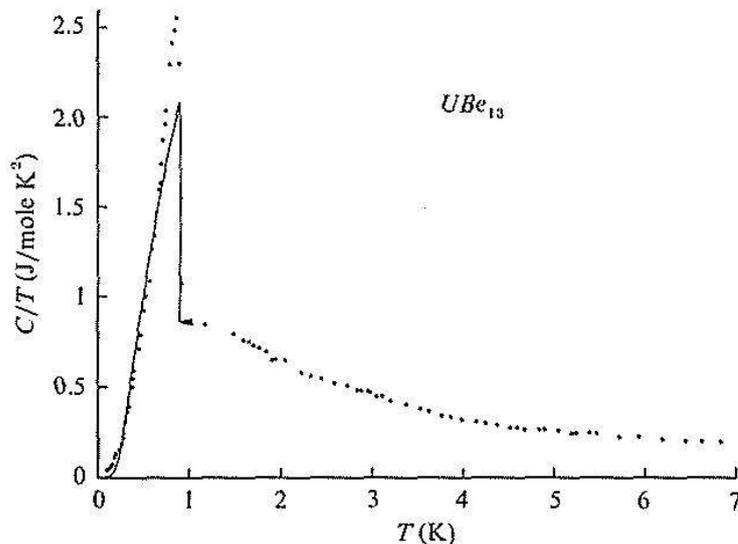


Figura 2.33 – Coeficiente do calor específico em função da temperatura para o UBe_{13} entre 0,15 e 7 K. A curva de linha sólida é um ajuste usando a teoria BCS para o estado supercondutor. Gráfico reproduzido da Ref. [120].

⁷² É justamente por causa da blindagem do efeito Kondo que o tamanho da superfície de Fermi aumenta.

⁷³ A *teoria BCS* (Bardeen-Cooper-Schrieffer) explica o fenômeno da supercondutividade em alguns materiais. Segundo a teoria, os estados normal e supercondutor estão separados por um gap de energia, que se origina da interação indireta entre dois elétrons, chamados *pares de Cooper*, com o auxílio dos fônons da rede cristalina do material. Tal deformação acontece quando o primeiro elétron do par interage com a rede cristalina, deformando-a. O segundo elétron, por sua vez, interage com a rede cristalina deformada, o que reduz sua energia. Os materiais cuja supercondutividade é explicada pela teoria BCS são classificados como *supercondutores convencionais*.

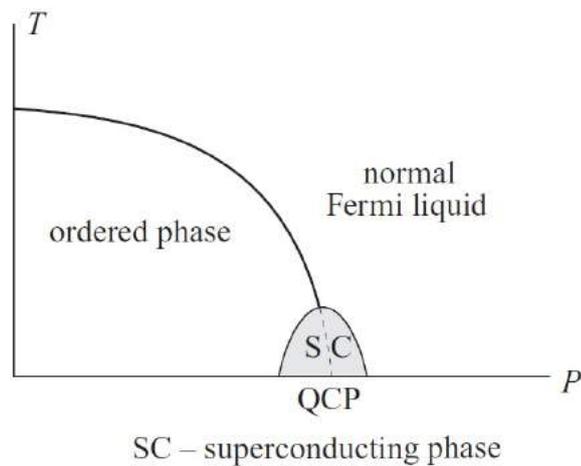


Figura 2.34 – Diagrama de fase T vs. P revelando uma fase supercondutora na vizinhança do QCP. Essa nova fase é encontrada em alguns intermetálicos férmions pesados itinerantes. Gráfico reproduzido da Ref. [38].

Os primeiros supercondutores de metais de elétrons pesados baseados em urânio a serem descobertos foram UBe_{13} [148] e UPt_3 [149] em 1983 e 1984, respectivamente. Todavia, as pesquisas em sistemas com urânio ficaram mais intensas após a descoberta da coexistência de supercondutividade com a ordem antiferromagnética nos compostos URu_2Si_2 [150] em 1985. Pesquisas recentes também mostram coexistência da fase supercondutora com a ordem ferromagnética, sendo o composto férmion pesado moderado UGe_2 o primeiro a ser descoberto [151]. Compostos de elétrons pesados baseados em urânio possuem estruturas multi-bandas f , por possuírem dois a três elétrons f locais por urânio. Por isso e adicionado ao grande acoplamento com os elétrons de condução, esses compostos não apresentam uma clara dependência da resistividade com a temperatura [127].

2.5.3 Criticalidade quântica em sistemas férmions pesados: O diagrama de Doniach

Como já explanado, em ligas metálicas de íons magnéticos diluídos em uma matriz de íons não magnéticos, o acoplamento RKKY é ignorado; como resultado, os momentos magnéticos são considerados como independentes. Assim sendo, nessa condição, apenas o efeito Kondo é observado. Contudo, em sistemas férmions pesados, onde a concentração desses íons magnéticos é grande e sua distribuição periódica forma uma faixa de *quasi*-partículas pesadas, as interações RKKY tendem a competir com a blindagem de spin de Kondo. Isso porque o acoplamento RKKY é o resultado do sistema de spin cada vez mais localizado, o que suprime o efeito Kondo, uma vez que os elétrons de condução não podem interagir com os íons magnéticos assim acoplados [152]. O resultado dessa competição leva a uma transição de fase quântica e define o estado fundamental do sistema férmion pesado.

O efeito Kondo favorece o estado fundamental não magnético da rede Kondo dos sistemas férmions pesados. Diferentemente da rede Kondo diluída, tal estado fundamental permite os férmions pesados a desenvolverem a fase de coerência. A compensação dos íons magnéticos pela nuvem dos elétrons de condução a baixas temperaturas ocorre graças às excitações virtuais dentro da banda de condução. São essas excitações aquelas responsáveis pela interação de troca antiferromagnética com os elétrons de condução. Essa blindagem dos momentos locais pelos elétrons de condução modifica os estados no nível de Fermi. Como resultado, o comportamento anômalo a baixa temperatura é descrito como um líquido de Fermi. Em contrapartida, o acoplamento RKKY leva a rede Kondo dos sistemas férmions pesados a um estado fundamental magnético de longo alcance. A energia característica do acoplamento RKKY, dada por J^2/ε_F , domina sobre a temperatura Kondo no regime de acoplamento fraco. No regime de acoplamento forte, os elétrons f fortemente localizados - por isso, muito abaixo do nível de Fermi - têm uma interação de troca dominante com os elétrons de condução com um acoplamento ferromagnético. Assim sendo, essa interação leva a uma interação de troca de longo alcance entre os momentos locais mediante elétrons de condução. O alinhamento dos spins dos momentos locais paralelo ou antiparalelo depende da distância entre os íons magnéticos e ocorre antes da blindagem Kondo tornar-se efetiva.

A relação entre o efeito Kondo e o acoplamento RKKY depende da densidade eletrônica de condução, dimensionalidade e do acoplamento de troca [127]. Em vista disso, a largura da banda dos elétrons de condução se torna um importante parâmetro para a determinação do tipo de interação magnética que prevalece, porque afeta o longo alcance magnético, bem como a degenerescência de orbitais. Tal parâmetro foi considerado por Doniach em um sistema de rede Kondo unidimensional [153]. A Figura 2.35 [129] ilustra o *diagrama de fase de Doniach* [153] T vs. $J\rho(\varepsilon_F)$ para uma rede Kondo, onde a competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY é resumida. É observado que o estado magnético de longo alcance, exemplificado pelo ordenamento antiferromagnético, ocorre com uma temperatura de transição magnética da ordem de $J^2\rho(\varepsilon_F)$, onde $\rho(\varepsilon_F)$ é a densidade de estados dos elétrons de condução por spin na energia de Fermi [79], ou seja, da mesma ordem de grandeza de T_{RKKY} . As curvas das temperaturas características, T_K e T_{RKKY} , partem das Equações (A.8) e (A.12), respectivamente, e mostram a dependência com a largura de banda dos elétrons de condução com momentos magnéticos localizados. Vê-se, ainda, no diagrama que a temperatura de ordenamento magnético colapsa em um ponto crítico quântico $(J\rho)_c$. Tal valor crítico separa os dois regimes de interação magnética:

- $(J\rho)_c > J\rho$: Região de forte acoplamento, a interação RKKY prevalece ($T_K \ll T_{RKKY}$), levando à ordem magnética de longo alcance, porquanto a sua escala de energia é grande para pequenos valores de $J\rho(\varepsilon_F)$;
- $(J\rho)_c < J\rho$: Região onde o acoplamento é muito fraco, a energia Kondo é alta e, por-

tanto, o efeito Kondo predomina ($T_K \gg T_{RKKY}$), o que leva ao estado fundamental paramagnético coerente.

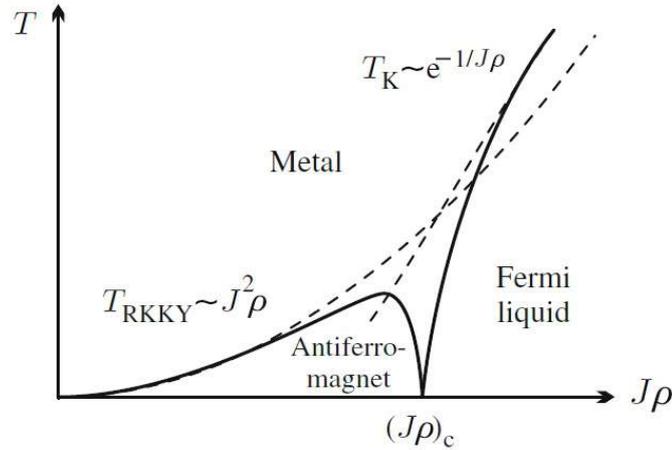


Figura 2.35 – Diagrama de Doniach, mostrando o regime antiferromagnético ($T_K \ll T_{RKKY}$) e o regime de férmions pesados ($T_K \gg T_{RKKY}$). A transição entre os dois regimes é um ponto crítico quântico. Gráfico reproduzido da Ref. [129]

Verifica-se também que a competição é mais evidente na região onde $T_K \sim T_{RKKY}$, ou seja, em sistemas de rede Kondo com valor intermediário para $J\rho(\varepsilon_F)$ ⁷⁴. No regime de altas temperaturas e de acoplamentos ainda mais fortes, os momentos magnéticos locais e os elétrons de condução retêm suas identidades e interagem fracamente entre si: os spins são incoerentes, o espalhamento é fraco e o sistema de rede Kondo comporta-se como um metal ordinário, caso a banda dos íons magnéticos não seja semi-preenchida.

É importante mencionar que importantes fenômenos físicos são encontrados próximos à criticalidade quântica em compostos de férmions pesados. No caso de muitos desses sistemas, existem fortes instabilidades magnéticas na região próxima ao QCP, devido às flutuações quânticas que revestem as quasipartículas. Por essa razão, o comportamento não-líquido de Fermi é frequentemente encontrado próximo a uma fase magneticamente ordenada nesses sistemas. Como já tratado, os diversos modelos baseados na proximidade de uma transição de fase magnética quântica são agrupadas em aproximações de acoplamento fraco e de acoplamento forte. Os primeiros tratam o QCP como uma instabilidade magnética da superfície de Fermi, que é abordada a partir do lado do líquido de Fermi. Aqui, tal comportamento anômalo é conduzido por interações retardadas e infinitamente de longo alcance entre as *quasi*-partículas no QCP. Já a aproximação de acoplamento forte,

⁷⁴ É o que acontece com o composto férmion pesado moderado antiferromagnético CePd_2In [154], onde $T_K \sim T_N$, o que indica que tanto a fase magnética quanto os elétrons de condução moderadamente correlacionados estão presentes. As interações Kondo e RKKY nesse composto são pequenas, mas suas forças são semelhantes. Não é rara a competição entre o efeito Kondo e o acoplamento RKKY resultar nessa coexistência de estado magnético de longo alcance entre momentos locais substancialmente reduzidos e de um subsistema de elétrons de condução com uma melhorada densidade de estados no nível de Fermi [155].

a abordagem da instabilidade é feita a partir do lado magnético, onde existem momentos magnéticos locais. Sistemas com momentos magnéticos locais perdem seu magnetismo uma vez que T_K de um único íon é alta o suficiente para desenvolver um efeito Kondo denso. No ponto crítico desse processo, as *quasi*-partículas do líquido de Fermi, formadas pela interação entre os elétrons de condução e os momentos locais, desintegram-se para revelar uma rede subjacente de momentos magneticamente ordenados.

Outro fenômeno físico importante é o *efeito de fases de Griffiths*, ou simplesmente *efeito de Griffiths*, definido como o efeito da desordem próximo a um ponto crítico quântico que conduz à coexistência de duas fases, esta de modo equivalente a fases de Griffiths para um sistema magnético diluído: uma paramagnética metálica e outra fase magnética granular. Na primeira, o efeito Kondo extingue os momentos magnéticos, dando origem ao estado de líquido de Fermi. Em contraste a esta, a segunda fase coexistente é dominada pelo acoplamento RKKY, que leva ao surgimento de regiões magneticamente ordenadas. A desordem é um fator importante para o surgimento do estado de não líquido de Fermi nesses sistemas e que, portanto, pode-se afirmar que as propriedades de tal estado são uma decorrência da competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY ocorrendo no meio de um ambiente desordenado [157]. O *modelo de fase de Griffiths* para o problema clássico em uma rede de momentos magnéticos diluídos em um hospedeiro não magnético descreve que o ordenamento magnético de longo alcance é perdida num certo limiar de concentração de átomos magnéticos, quando aglomerados infinitos de momentos magnéticos não podem mais ser formados. Acima desse limiar, o sistema é formado de aglomerados finitos de íons magnéticos. A Figura 2.36 ilustra o diagrama de fase construído dentro do modelo de fase de Griffiths para um sistema férmion pesado que exhibe um ponto crítico quântico conduzido por dopagem.

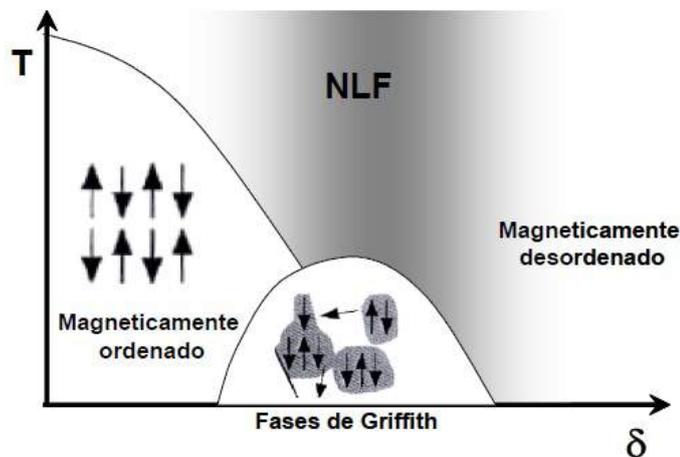


Figura 2.36 – Diagrama de fase do modelo de Griffiths para sistemas férmions pesados, no qual δ representa o parâmetro de controle. Diagrama extraído da Ref. [156]

2.5.4 Comportamento de não líquido de Fermi e fases de Griffiths em compostos de elétrons- f

Diversos metais férmions pesados têm se tornado um líquido quântico de não líquido de Fermi a temperaturas muito baixas quando algum momento magnético estático muito pequeno, cerca de $0,01 \mu_B$ por átomo ou menos, permanece, originado pelo magnetismo de banda desses intermetálicos [125]. Em sistemas f , o comportamento de não líquido de Fermi é caracterizado por uma resistividade dependente linearmente com a temperatura, uma fraca divergência do coeficiente eletrônico do calor específico e uma susceptibilidade dependente da temperatura. Matematicamente:

$$\rho \propto \left[1 - a \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \right], \quad \text{onde } |a| \approx 1, \quad n \approx 1 - 1,5 \quad (2.176)$$

$$\frac{C}{T} \propto - \left[\frac{1}{T_0} \right] \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad \text{ou } T^{-1+\lambda}, \quad \text{onde } \lambda \approx 0,7 - 0,8 \quad (2.177)$$

$$\chi \propto \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \right], \quad \text{com } n \approx 0,5 \quad (2.178)$$

$$\chi \propto -\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (2.179)$$

ou

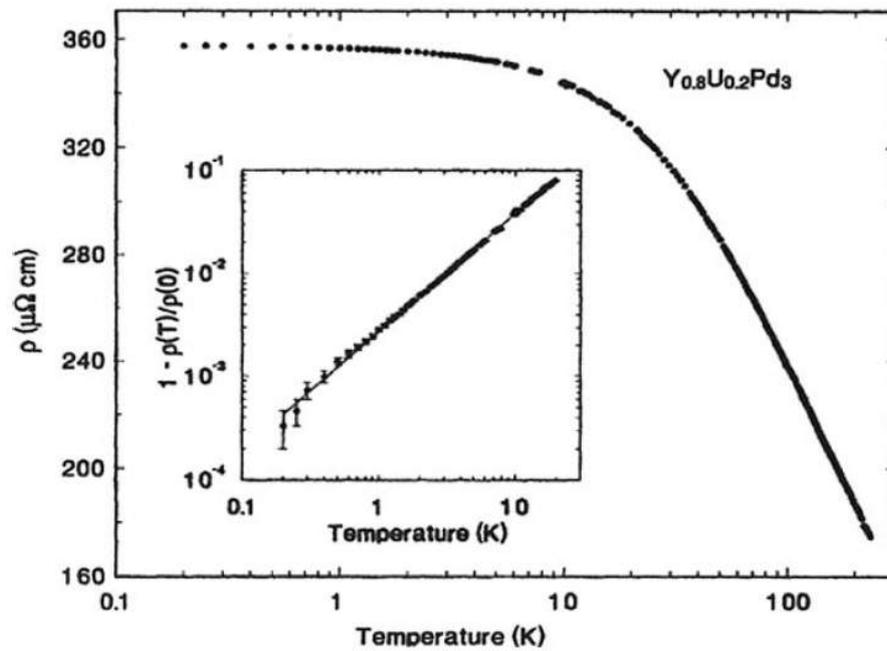
$$\chi \propto T^{-1+\lambda}, \quad \text{onde } \lambda \approx 0,7 - 0,8 \quad (2.180)$$

$$\chi''(\omega, T) \quad \text{escala com } \frac{\omega}{T} \quad (2.181)$$

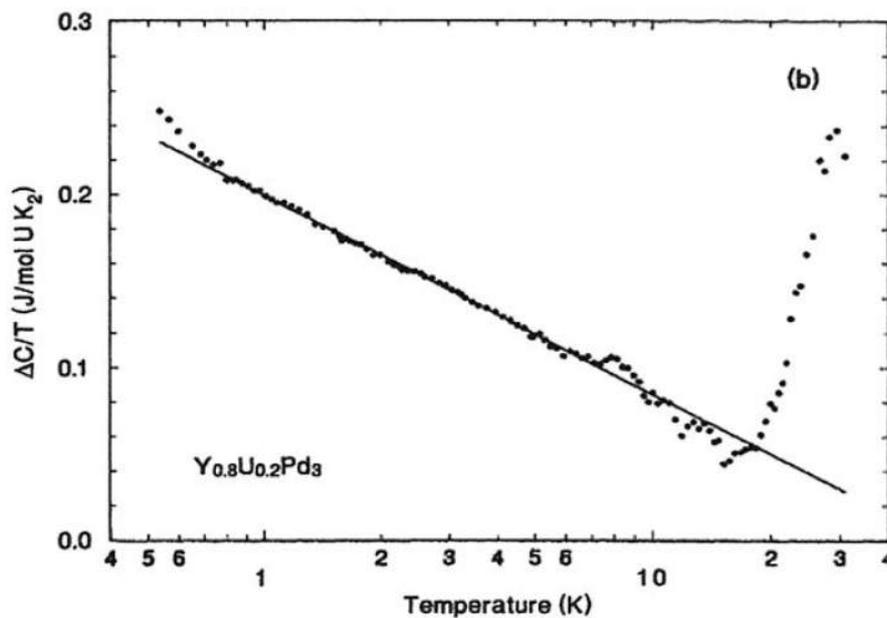
para $T \ll T_0$ [158], onde T_0 é a temperatura de escala, podendo ser identificado com a temperatura Kondo, T_K , em vários desses sistemas [158, 159].

Como já discutido anteriormente⁷⁵, diversos são os mecanismos responsáveis pelo comportamento de não líquido de Fermi em sistemas f . As teorias são divergentes, mas apontam desordem que causa blindagem incompleta dos momentos locais, proximidade de uma instabilidade magnética no diagrama de fase ou sobrecompensação dos momentos locais [127]. Por outro lado, sabe-se que, em um determinado ponto crítico, as interações elétron-elétron são tão fortes que levam o material ao comportamento de não-líquido de Fermi. É o que acontece com o composto $Y_{0,8}U_{0,2}Pd_3$, um dos primeiros sistemas a ser descoberto com o comportamento de NFL. A Figura 2.37 [127] mostra as curvas da resistividade elétrica e do coeficiente do calor específico desse composto em função da temperatura. A curva da resistividade possui a forma $-\ln T$ acima de 80 K, indicando a presença

⁷⁵ Ver Seção 2.3.2.



(a)



(b)

Figura 2.37 – Comportamento do composto $Y_{0,8}U_{0,2}Pd_3$ com a temperatura: (a) curva da resistividade elétrica, onde é observada uma variação linear a partir do zero de temperatura ao invés do T^2 , esperado para os líquidos de Fermi; (b) curva do coeficiente do calor específico, mostrando uma fraca divergência em temperaturas muito baixas. Gráficos reproduzidos da Ref. [127].

do espalhamento Kondo dos estados de condução afastados dos estados f localizados do urânio. Em detalhe, observa-se uma saturação dessa curva abaixo de, aproximadamente, 20 K com um comportamento $\rho/\rho_0 = 1 - (T/T_0)^n$, com melhor ajuste usando $\rho_0 = 357,7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $n = 1,13$ e $T_0 = 180 \text{ K}$. Aqui, seria esperado o comportamento com a lei de potência T^2 . Por sua vez, a curva do coeficiente do calor específico mostra uma fraca divergência em temperaturas muito baixas. Observa-se um comportamento linear $-\ln T$ entre 0,8 e 20 K, aproximadamente, cujo ajuste foi da forma $-(0,25/T_K) \ln(T/0,41T_K) + b$, onde $T_K = 42 \text{ K}$ e $b = 61 \text{ mJ}(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$; no entanto, abaixo de 0,8 K, a curva se desvia desse comportamento. Portanto, a curva do coeficiente do calor específico também descaracteriza o composto $\text{Y}_{0,8}\text{U}_{0,2}\text{Pd}_3$ como um líquido de Fermi.

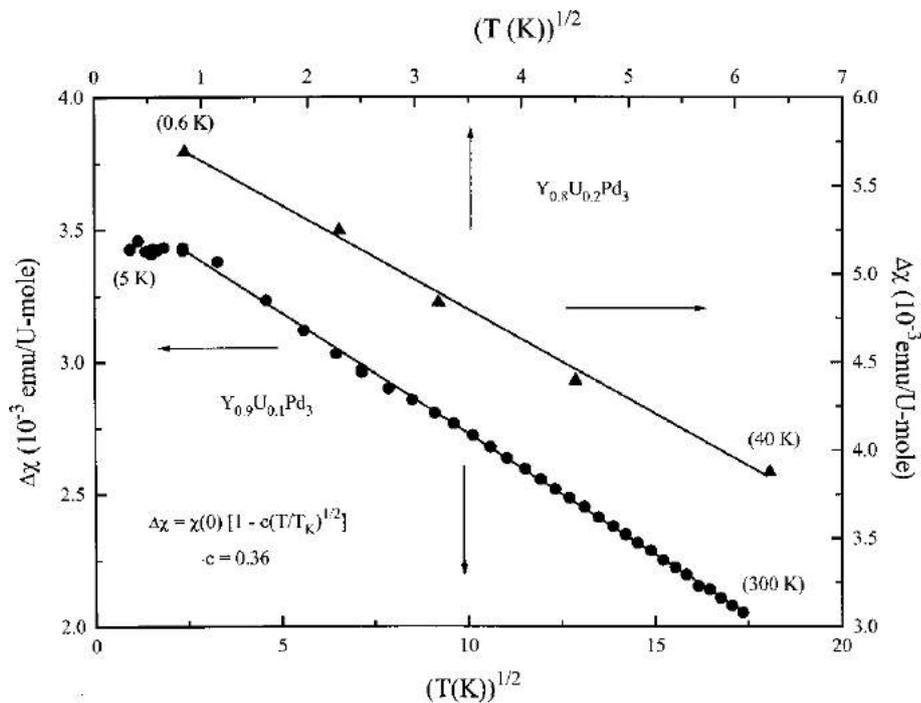


Figura 2.38 – Curvas da suscetibilidade magnética, corrigida para uma impureza magnética, em função da temperatura dos compostos $\text{Y}_{0,8}\text{U}_{0,2}\text{Pd}_3$ e $\text{Y}_{0,9}\text{U}_{0,1}\text{Pd}_3$. Figura reproduzida da Ref. [62].

A curva da suscetibilidade magnética do sistema $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$, com $x = 0,1$ e $x = 0,2$, é mostrada na Figura 2.38 [62]. Aqui, observa-se o efeito da impureza para a dependência da suscetibilidade com a temperatura. Para $x = 0,1$, $(\chi - \chi_{\text{impureza}})$ mostra uma tendência a saturação abaixo de 5 K, indicando o comportamento de líquido de Fermi. Por outro lado, para $x = 0,2$, considera-se $(\chi - \chi_{\text{impureza}}) \sim A - BT^{1/2}$ até 0,6 K. Em vista disso, pesquisadores têm acreditado que tanto o comportamento de lei de potência do calor específico quanto da suscetibilidade magnética do sistema $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$ sejam descritos pelo *modelo de desordem Kondo*, que diz que a dispersão de impurezas desordenadas é tão forte que não permite a formação das *quasi*-partículas de Fermi.

O modelo de fase de Griffiths para um sistema com comportamento de não líquido

de Fermi é similar ao problema clássico. Como já descrito, para uma concentração de momentos magnéticos abaixo do limiar, a interação RKKY domina e o sistema se ordena magneticamente. Caso contrário, isto é, para um aumento da substituição química, as flutuações quânticas aumentam, porquanto o efeito Kondo domina; como resultado, a temperatura de ordenamento magnético decresce até desaparecer no valor crítico de dopagem. A fase de Griffiths é caracterizada por aglomerados finitos de íons magnéticos, dentre os quais grãos raros, grandes e fortemente acoplados – cujos os spins se comportam de forma coerente como um grão magnético – com grandes valores de suscetibilidade. Em tal fase, as funções termodinâmicas mostram singularidades essenciais com fortes efeitos a baixas temperaturas e divergem como:

$$\gamma \equiv C_V/T \propto [\chi(T)]_{av} \propto T^{-1+\lambda} \quad (2.182)$$

$$\partial\chi(T)/\chi(T) \propto T^{-\lambda/2} \quad (2.183)$$

em que $[\dots]_{av}$ corresponde à desordem e $\lambda < 1$ caracteriza a fase de Griffiths, de modo que as suscetibilidades divergem a $T = 0$ [157]. Um provável exemplo é o composto $UCu_{1-x}Pd_x$ ($x = 1; 1, 5$) [160], para o qual Castro-Neto *etal.* [157] propõe que o mecanismo que origina o seu estado NFL sejam ambos os aspectos: desordem e competição entre o acoplamento RKKY e o efeito Kondo. A Figura 2.39 [157] apresenta o gráfico do cálculo da variação da *deslocamento de Knight*⁷⁶, $\partial K/K \propto \partial\chi(T)/\chi$, para o composto UCu_4Pd , de onde foi obtido $\lambda = 2/3$.

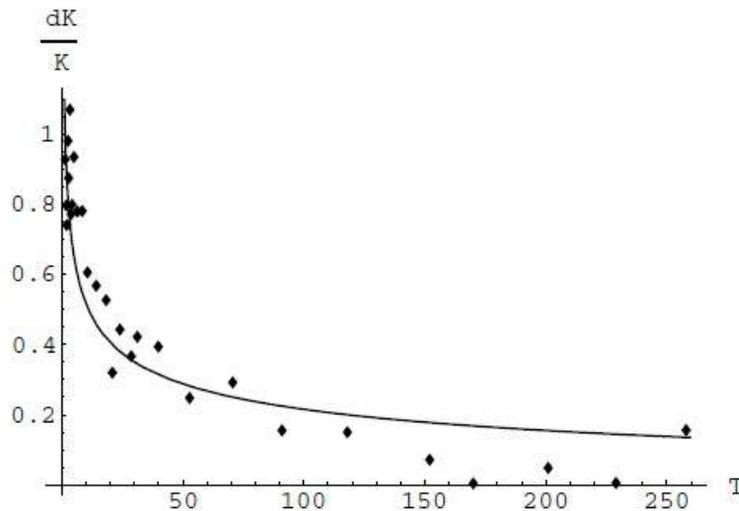


Figura 2.39 – Desvio quadrado médio do deslocamento de Knight em função da temperatura, dada por $\partial K/K \propto \partial\chi(T)/\chi$, para o composto UCu_4Pd . A linha cheia é o ajuste, ao passo que os diamantes são os dados experimentais. Gráfico reproduzido da Ref. [157].

⁷⁶ *Deslocamento de Knight* é a deslocamento de frequência do RMN (*ressonância magnética nuclear*) de uma substância paramagnética. Tal mudança é causada pela interação hiperfina de spins nucleares com spins dos elétrons [161].

2.6 Conclusão

Baseado em toda a fundamentação teórica aqui explanada, o composto $U_4Ru_7Ge_6$ foi caracterizado e os resultados analisados. O próximo capítulo descreve o conhecimento atual das propriedades físicas desse sistema, comparando resultados de amostras policristalinas com aquelas monocristalinas.

3 Compostos intermetálicos baseados em urânio

3.1 Introdução

Este capítulo disserta sobre o levantamento bibliográfico do composto férmion pesado $U_4Ru_7Ge_6$. Em caráter introdutório, as características dos actinídeos e dos compostos ternários baseados em urânio também são discutidas, para um melhor entendimento das propriedades físicas do sistema $U_4Ru_7Ge_6$ contidos na literatura.

3.2 Propriedades eletrônicas e magnéticas de compostos intermetálicos de actinídeos

Os 15 elementos da série dos actinídeos possuem átomos, no estado fundamental, com configuração eletrônica dos gases nobres acrescida da camada $5f$ incompleta. Os compostos intermetálicos dessa série têm uma grande variedade de propriedades físicas, diferentemente dos compostos intermetálicos da série dos lantanídeos, que possuem a camada $4f$ incompleta. Isso se deve à grande extensão espacial das funções de onda $5f$ em comparação às funções de onda $4f$, o que permite uma interação mais forte com outros estados eletrônicos em um material sólido e um aparente caráter localizado no espaço dos elétrons $5f$. Por outro lado, tanto em compostos lantanídeos quanto actinídeos, os elétrons f aparecem localizados em altas temperaturas, mas o estado fundamental pode ser não magnético ou, ainda, supercondutor [162].

Os actinídeos considerados como leves possuem propriedades intermediárias entre os metais de transição e os lantanídeos. Tais actinídeos leves apresentam seus elétrons $5f$ com um comportamento transitório de localizado a itinerante, dependendo da largura de banda formada com a sobreposição dos orbitais f dos átomos vizinhos do material. Isso porque a localidade dos estados $5f$ é fortemente influenciada pela estequiometria com outros elementos não f , visto que o caráter mais deslocalizado dos elétrons $5f$ os faz participar da ligação química. Os estados $5f$ formam bandas estreitas, muito próximas ao nível de Fermi, quando há uma sobreposição significativa, que é uma consequência da curta distância interatômica entre os actinídeos. Isso influencia as propriedades magnéticas do material, porque a forte superposição de bandas f não suporta o magnetismo. Chama-se *limite de Hill* [10] a distância interatômica crítica actinídeo–actinídeo (ou lantanídeo–lantanídeo) abaixo da qual a ordem magnética não ocorre. A Figura 3.1 [135] apresenta o diagrama de Hill para o urânio e alguns de seus compostos intermetálicos.

O urânio faz parte daqueles actinídeos classificados como leves, tendo uma das propriedades dos metais de transição a variedade de números de oxidação, visto que os seus elétrons $5f$ são fortemente deslocalizados. Em seus compostos, as configurações eletrônicas exibidas são: U^{3+} , U^{4+} , U^{5+} e U^{6+} , sendo U^{4+} e U^{6+} os estados de oxidação predominantes. Além dessa propriedade, as camadas eletrônicas mais externas ($5f$, $6d$ e $7s$) se encontram muito próximas, o que favorece a hibridização entre esses orbitais, dando origem a uma banda de condução semelhante às bandas d [135]. Por outro lado, as bandas $5f$ dos compostos intermetálicos baseados em urânio são mais estreitas, cuja energia é próxima da energia de Fermi, em comparação às bandas d dos compostos dos metais de transição, levando a uma súbita transição de um estado deslocalizado a outro completamente localizado, devido à distância interatômica U-U. Isso porque a localização dos estados $5f$ também é influenciada por outros fatores externos além da estequiometria, como a pressão e o campo magnético. De uma forma geral, a extensão radial da camada $5f$ dos actinídeos leva a banda de magnetismo a ter caráter de localizado a itinerante.

O forte acoplamento spin-órbita é outra contribuição importante para as propriedades do magnetismo dos actinídeos. Tal interação permite uma polarização orbital significativa de sistemas de banda $5f$ e também conduz a uma forte interação direcional entre os momentos $5f$ e as estruturas cristalina e eletrônica [163]. Como consequência, os estados $5f$ em intermetálicos dos actinídeos leves são deslocalizados e, portanto, os compostos intermetálicos $5f$ apresentam uma anisotropia magnética muito mais forte dos que seus equivalentes da série dos lantanídeos. Assim sendo, todos os compostos intermetálicos baseados em urânio, que exibem contribuição $5f$ para os momentos magnéticos, apresentam uma grande anisotropia magnetocristalina¹; todavia, o composto $U_4Ru_7Ge_6$ é uma exceção². A forte anisotropia magnetocristalina em compostos intermetálicos baseados em urânio não está restrita àqueles materiais magneticamente ordenados: ocorre também em compostos paramagnéticos, exceto em paramagnetos de Pauli [163, 164]. Lembrando que os momentos magnéticos orbitais interagem fortemente com a rede cristalina, esse tipo de anisotropia é originado graças à simetria da rede do cristal, que afeta a interação de troca direta entre os spins dos átomos vizinhos.

Diante do exposto acima, entende-se que as bandas $5f$ estreitas e o acoplamento spin-órbita produzem uma condição ideal para os elétrons itinerantes manterem o forte magnetismo orbital, uma importante característica do magnetismo nos actinídeos e única nos seus sistemas intermetálicos. Os elétrons $5f$ de condução nos férmions pesados baseados em actinídeos se comportam como se tivessem uma massa efetiva pesada e obscurecem a distinção entre estados itinerantes e localizados, numa transição contínua aparente, levando esses materiais a bandas muito estreitas no limiar da localização [135]. Em compostos intermetálicos de actinídeos que possuem estruturas tipo multi-orbital, o modelo de

¹ Uma breve explanação sobre anisotropia magnetocristalina está no Apêndice A, Subseção A.2.

² A anisotropia magnetocristalina do sistema $U_4Ru_7Ge_6$ é analisada na Seção 3.4.

rede Kondo não é mais válido, devido à dualidade dos elétrons $5f$, ou seja, à coexistência de elétrons f tanto localizados quanto deslocalizados, causada pela hibridização efetiva com dependência orbital muito forte. É a interação desses dois comportamentos que leva ao aumento da massa efetiva. Assim sendo, ao contrário do quadro de rede Kondo, o modelo mais apropriado para os compostos férmions pesados baseados em urânio é aquele duplo com elétrons parcialmente localizados e parcialmente itinerantes causado por uma hibridização efetiva fortemente dependente da órbita, em decorrência da estrutura multi-orbital e da ocupação múltipla das camadas $5f$ [165].

3.3 Compostos ternários baseados em urânio

Além de compostos binários, como aqueles mostrados na Figura 3.1, existe um número muito grande de famílias de compostos ternários intermetálicos baseados em urânio que incluem um metal de transição, T, e um metal representativo, X. Os grupos de compostos isoestruturais ternários de estequiometrias mais simples são UTX, U_2T_2X e UT_2X_2 , cuja tendência da hibridização ligante $5f$ é a mesma daquela dissertada na seção anterior. Em compostos ternários U-T-X, os elétrons $5f$ hibridizam tanto com os elétrons d do metal de transição quanto com os elétrons s ou p do metal representativo. A hibridização pode ser controlada sistematicamente se uma série adequada de compostos é adotada. Nesses grupos ternários, o grau de hibridização dos elétrons f com os elétrons de condução diminui à medida que aumenta o raio de um ligante, assim como o aumento do grau de ocupação dos estados da banda d , e aumenta com o número de coordenação. No caso de hibridização intermediária, ou seja, nem forte nem fraca, os compostos desses grupos exibem ordenação magnética incomum, comportamento de férmions pesados, estado flutuante de spin e supercondutividade não convencional, dentre outros fenômenos singulares.

Dado que o espaçamento d_{U-U} dos ternários U-T-X são, em geral, maiores do que o limite de Hill de $d_H = 3,5 \text{ \AA}$, a maioria dos compostos sofre transição ferromagnética ou antiferromagnética. Outros, contudo, permanecem no seu estado fundamental não magnético, dentre os quais aqueles cujos elétrons $5f$ são de caráter deslocalizado, apresentando, assim, o paramagnetismo de Pauli. Espaçamentos U-U maiores são encontrados especialmente nos grupos de compostos que se cristalizam na estrutura cúbica, atingindo valores maiores que $d_{U-U} = 4 \text{ \AA}$. A anisotropia magnetocristalina uniaxial é encontrada, geralmente, em compostos UTX e UT_2X_2 , uma vez que o tipo de anisotropia está relacionado à estrutura, particularmente, à coordenação U-U. Quanto às propriedades térmicas, o valor do coeficiente do calor específico, γ , revela os efeitos de hibridização: Compostos de urânio no regime intermediário (isto é, entre o metálico com bandas de condução amplamente estendidas e o isolante fortemente localizado) mostram um valor de γ extraordinariamente elevado, maior que $100 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$, o que sugere uma banda estreita renormalizada de

quasipartículas com massa efetiva pesada no nível de Fermi, ε_F , [166]. As relações C/T a baixas temperaturas são amplamente distribuídas entre os compostos ternários U-T-X.

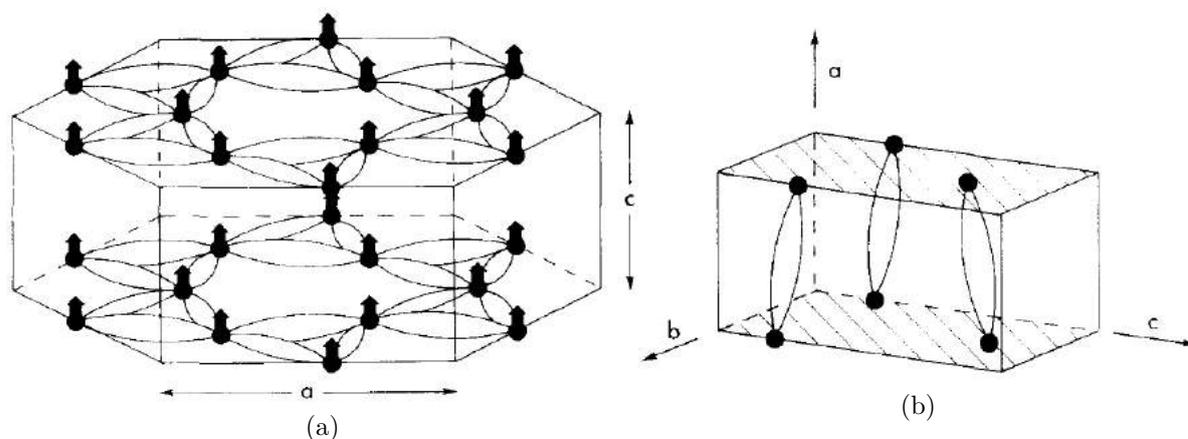


Figura 3.2 – Estrutura cristalográfica dos compostos UTX: (a) tipo ZrNiAl e (b) tipo TiNiSi. Em ambos os casos, apenas os átomos de urânio são mostrados. As linhas que ligam cada átomo de urânio, formando “charutos”, representam as distâncias dos vizinhos mais próximos U-U, que são tipicamente 3,6 Å. As setas e planos hachurados mostram as direção ou planos fáceis magnéticas. Estes são, normalmente, perpendiculares aos vetores dos vizinhos mais próximos. Em (b), apenas metade da célula unitária, ao longo do eixo a , é mostrada. Reprodução da Ref. [167].

A variedade estrutural dos compostos ternários baseados em urânio também contribui para a sua ampla diversidade de propriedades físicas; todavia, tanto o metal de transição quanto o metal representativo podem ser variados sem alterar o tipo de estrutura. Por exemplo, a família UTX cristaliza em diversas estruturas, de hexagonais a ortorrômbicas e cúbicas, que pode estar relacionada à crescente população de estados de elétrons d . Isso porque tal grupo possui a componente de metal de transição selecionada a partir da segunda metade das séries $3d$, $4d$ e $5d$, enquanto a componente do metal representativo é um elemento p dos grupos IIIA, IVA e VA da tabela periódica [163]. A maioria dos compostos UTX cristaliza ou na hexagonal do tipo ZrNiAl ou na ortorrômbica do tipo TiNiSi, cujas estruturas estão ilustradas na Figura 3.2 [167]. Observa-se que o primeiro tipo estrutural possui o espaçamento U-U entre os vizinhos mais próximos está no plano basal hexagonal, ao passo que o segundo tipo tem esse espaçamento ao longo do eixo a . Essas distâncias de vizinhos mais próximos estão ilustradas na figura por linhas que formam “charutos” e, em ambos os tipos de estrutura, são iguais a 3,5 Å. Por outro lado, a estrutura cristalina dos compostos U_2T_2X possui um arranjo de camadas alternadas dos átomos constituintes, formando uma estrutura tetragonal do tipo U_3Si_2 , como ilustra a Figura 3.3 [168]. Aqui, nota-se que existem dois espaçamentos U-U mais curtos, que são quase iguais: d_{\perp} ao longo da direção c (Figura 3.3a) e d_{\parallel} dentro do plano basal (Figura 3.3b). Tipicamente, essas distâncias não podem ser muito menor que 3,5 Å, permitindo, portanto, a formação de momentos magnéticos do urânio, desde que a hibridização dos estados $5f$ com os estados d do metal de transição seja relativamente

fraca [163]. Os compostos férmions pesados U_2T_2X se destacam por apresentarem valores de calor específico bastante elevados e terem relação entre as anisotropias magnética e de ligação no sítio do urânio. Alguns possuem ordenamento antiferromagnético na mesma célula unitária cristalográfica, enquanto outros exibem duplicação de células ao longo do eixo c [169].

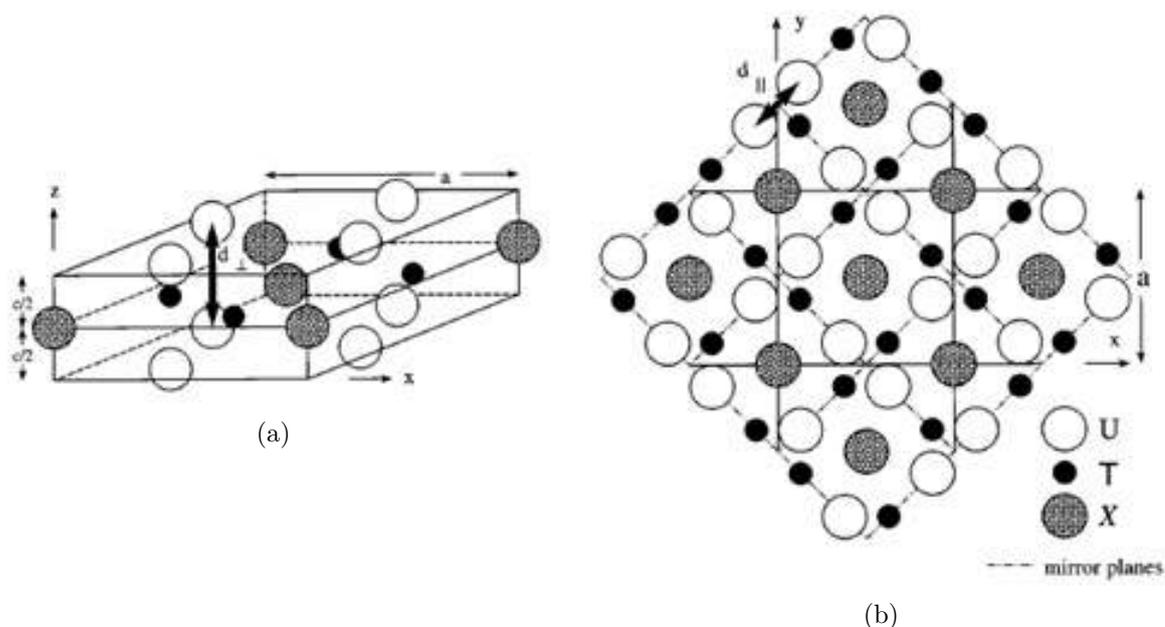


Figura 3.3 – Estrutura cristalográfica dos compostos U_2T_2X : (a) vista esquemática, mostrando as distâncias mais curtas U-U, d_{\perp} , ao longo da direção c e (b) projetado em direção a um plano perpendicular ao eixo c , mostrando as distâncias mais próximas U-U, d_{\parallel} , no plano basal. As ilustrações foram extraídas da Ref. [168].

Os compostos UT_2X_2 ($X = \text{Si, Ge, Sn, Ga}$) também apresentam estrutura cristalina tetragonal, mas com os arranjos cristalinos mostrados pela Figura 3.4 [163], sendo o tipo ThCr_2Si_2 a estrutura da maioria dos compostos dessa família, onde os átomos de urânio e do metal de transição são intercalados pelos átomos do metal representativo, como exhibe a ilustração da Figura 3.4a. Isso leva a importantes consequências para a estrutura eletrônica, devido à hibridização dos orbitais $5f$. Observa-se na figura que os átomos de U formam uma rede quadrada dentro do plano basal. Aqui, as ligações U-U são fortes dentro dos planos perpendiculares ao eixo hexagonal. Dentre as propriedades físicas encontradas, os compostos dessa família apresentam comportamento de elétrons pesados, com transições de fase magnética e supercondutora. O primeiro a ser descoberto com essas transições foi o já citado sistema URu_2Si_2 , cujo ordenamento antiferromagnético ocorre a 17,5 K, enquanto a transição supercondutora acontece a 0,8 K, que é não convencional e em *bulk* [150]. Enquanto o eixo c é fortemente magnético, o eixo a é favorável à supercondutividade. A literatura tem revelado, ainda, que os compostos $UT_2\text{Ge}_2$ apresentam uma variedade de propriedades magnéticas, como a transição antiferromagnética e o paramagnetismo de Pauli [163, 170, 171], mas não tem reportado nenhuma transição

supercondutora até o momento. A alta sensibilidade a impurezas de alguns compostos da família UT_2Ge_2 leva a necessidade de um tratamento térmico na sua produção. Embora a faixa de estabilidade dos compostos UT_2X_2 ser muito ampla, existem alguns sistemas desse grupo que não podem ser sintetizados [7, 172], como é o caso do UTc_2Si_2 [173] e do URu_2Ge_2 [8].

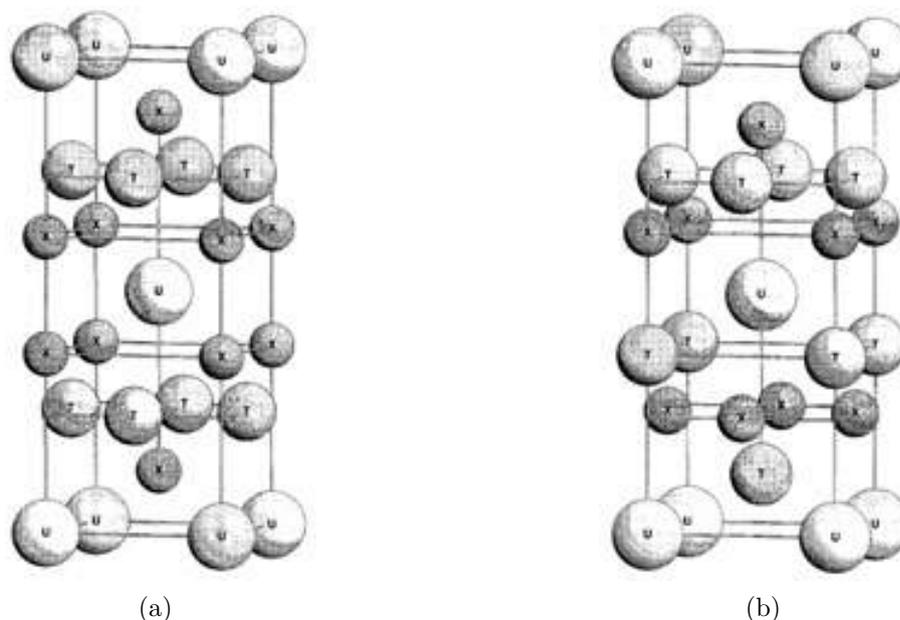


Figura 3.4 – Desenhos esquemáticos de tipos de estruturas cristalinas adotados para os compostos UT_2X_2 ($X = Si, Ge, Sn, Ga$): (a) tipo $ThCr_2Si_2$; (b) tipo $CaBe_2Ge_2$. Ilustrações reproduzidas da Ref. [163].

Compostos intermetálicos ternários de urânio têm mostrado ser de especial importância na pesquisa com férmions pesados. Essa é a razão pela qual muitos outros grupos U-T-X vêm sendo desenvolvidos. A título de exemplo, podem ser citados os grupos $U_3T_4X_4$ ($X = Si, Ge$), $UTSi_3$, $U_2Pt_{15}Si_7$, $U_2T_3X_4$, U_2TX_3 ($X = Si, Ga$), $U_2T_3X_9$ ($X = Al, Ga$) e $U_4T_7X_6$ ($X = \text{elemento } p$). Este último possui simetria cúbica, cristalizando na estrutura do tipo $U_4Re_7Si_6$, derivada a partir da estrutura do tipo $AuC u_3$. Nesse arranjo, os átomos de Si e parte dos átomos de Re ocupam os sítios de Cu, ao passo que os demais átomos de Re preenchem os sítios que eram intervalos na estrutura de $AuC u_3$ [163]. Para uma melhor visualização, a Figura 3.5a [14] ilustra a estrutura cristalina do sistema $U_4Re_7Si_6$. Vê-se que a estrutura cristalina é constituída por octaedros $Re1@Si_6$ coordenados por oito cuboctaedros $U@Re_2Si_6$ - estes levemente distorcidos -, os quais estão empacotados em um modo cúbico de corpo centrado (*bcc*). Em comparação com a estrutura cristalina do grupo $A_4T_7X_6$ ($A = \text{actinídeo}$) em geral, ilustrada na Figura 3.5b [14], nota-se que (i) os átomos T1 e T2 têm coordenação X octaédrica e tetraédrica distorcida, respectivamente; (ii) quatro tetraedros $T2@X_4$ são condensados através de uma borda comum; (iii) os octaedros $T1@X_6$ compartilham todos os cantos com o tetraedro $T2@X_4$ e (iv) cada átomo A tem coordenação T_2X_6 cuboctaédrica distorcida. Posto que o espaçamento entre os

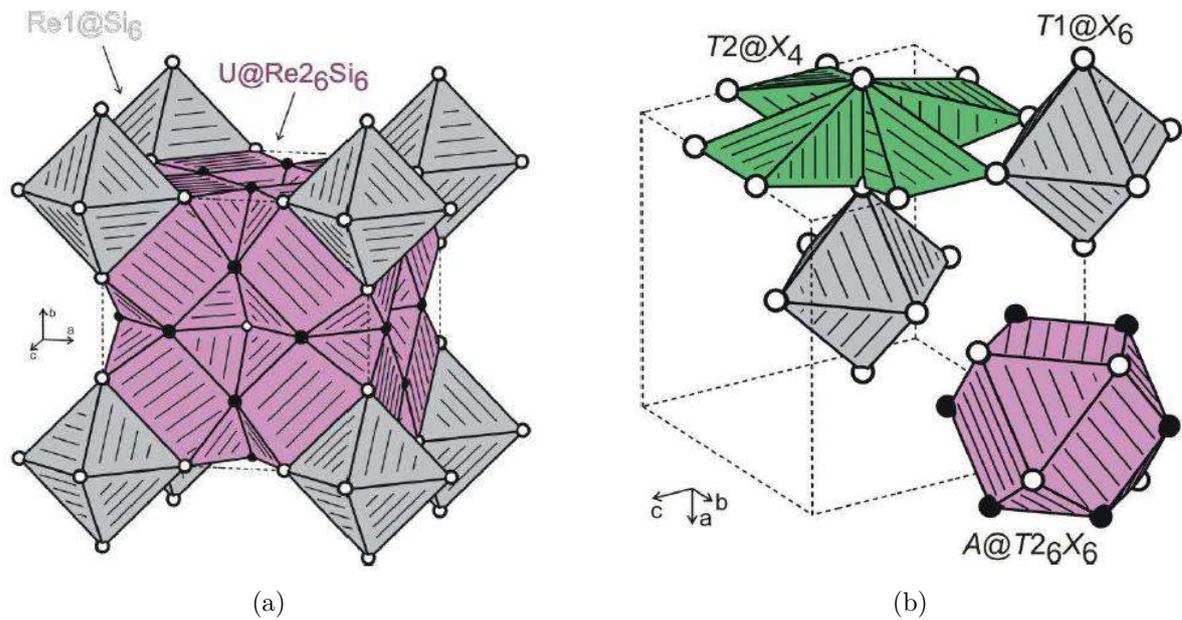


Figura 3.5 – (a) Estrutura cristalina do $U_4Re_7Si_6$. Os círculos cinzas, pretos e brancos representam os átomos de urânio (escondido no cubo-octaedro), rutênio e silício, respectivamente. Aqui, estão enfatizados o padrão de condensação do octaedro $Re1@Si_6$ e do cubo-octaedro $U@Re_2_6Si_6$. (b) Corte de uma célula unitária $A_4T_7X_6$. As figuras foram tomadas da Ref. [14].

urânios adjacentes está bem acima de $d_H = 3,5 \text{ \AA}$, alguns compostos do grupo $U_4T_7X_6$ possuem ordenamento ou antiferromagnético, como o sistema $U_4Tc_7Si_6$, que ordena a $T_N = 25 \text{ K}$ [174], ou ferromagnético, como o $U_4Ru_7Ge_6$, que ordena a $T_C = 10,7 \text{ K}$ [12]. Entretanto, compostos com estado fundamental não magnético também são encontrados, como, por exemplo, o sistema $U_4Os_7Ge_6$ [8]. Uma curiosidade sobre o grupo $U_4T_7X_6$ é que muitos dos seus compostos de estruturas do tipo $U_4Re_7Si_6$ foram descobertos graças à instabilidade do grupo UT_2X_2 , tendo como exemplos os sistemas $U_4Tc_7Si_6$ [173] e $U_4Ru_7Ge_6$ [8].

3.4 O composto $U_4Ru_7Ge_6$

O composto ternário $U_4Ru_7Ge_6$ é um sistema que possui propriedades físicas interessantes, que vem recebendo atenção da comunidade científica [8, 9, 11–14, 27, 28]. Como já exposto, sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado (*bcc*) do tipo $U_4Re_7Ge_6$ [7], grupo espacial $Im\bar{3}m$. O parâmetro de rede é $a = 8,287 \text{ \AA}$ [8, 9] e o espaço interatômico entre os urânios é $d_{U-U} = 5,864 \text{ \AA}$ [9], muito maior do que o limite de Hill para o urânio, o que dá condições para um estado fundamental de ordenamento magnético. O composto $U_4Ru_7Ge_6$ possui as propriedades de um férmion pesado, uma resistividade tipo Kondo e um ordenamento ferromagnético a $10,7 \text{ K}$ [12]. O seu ferromagnetismo é caracterizado como itinerante a baixa temperatura, embora Mentink *et al.* [9] tenham afirmado um ferromagnetismo localizado, contrariando os demais trabalhos reportados [11, 12, 14]. O

grande valor de d_{U-U} do composto é compatível com o caráter de rede Kondo densa, o que sugere forte comportamento de momento local. Todavia, a forte hibridização $5f-4d$ reportada por Vališka *et al.* [27] no $U_4Ru_7Ge_4$ é um provável argumento pelo qual uma interpretação em termos de ferromagnetismo de banda fraca não deve ser descartada. Baseado em cálculos DFT (*Density Functional Theory*), Matar *et al.* [14] aplicaram a teoria de Stoner para mostrar que o composto é estabilizado em uma configuração ferromagnética polarizada por spin. A literatura ainda reporta que o sistema possui uma QPT contínua, com a existência de um QCP do tipo Hertz-Millis, uma fraca anisotropia magnetocristalina e uma redução de simetria. Cada propriedade é discutida a seguir.

Enquanto Lloret *et al.* [8] desenvolveram o policristal do $U_4Ru_7Ge_6$, Mentink *et al.* [9] produziram o monocristal desse composto. Comparando as propriedades físicas de transporte dos dois tipos de cristalização, tem-se a Figura 3.6 [8,9] que apresenta a dependência da resistividade elétrica com a temperatura. A Figura 3.6a [8] exibe a resistividade em função da temperatura dos policristais $U_4Os_7Ge_6$ e $U_4Ru_7Ge_6$. O primeiro composto apresenta um comportamento parecido de um metal de transição normal com uma inclinação positiva considerável em alta temperatura, sem transições de fase, conforme dito anteriormente; por outro lado, o segundo apresenta uma resistividade quase constante entre 200 e 300 K, mas cai rapidamente à medida que a temperatura decresce (comportamento típico dos compostos de urânio), porque um estado de coerência se desenvolve

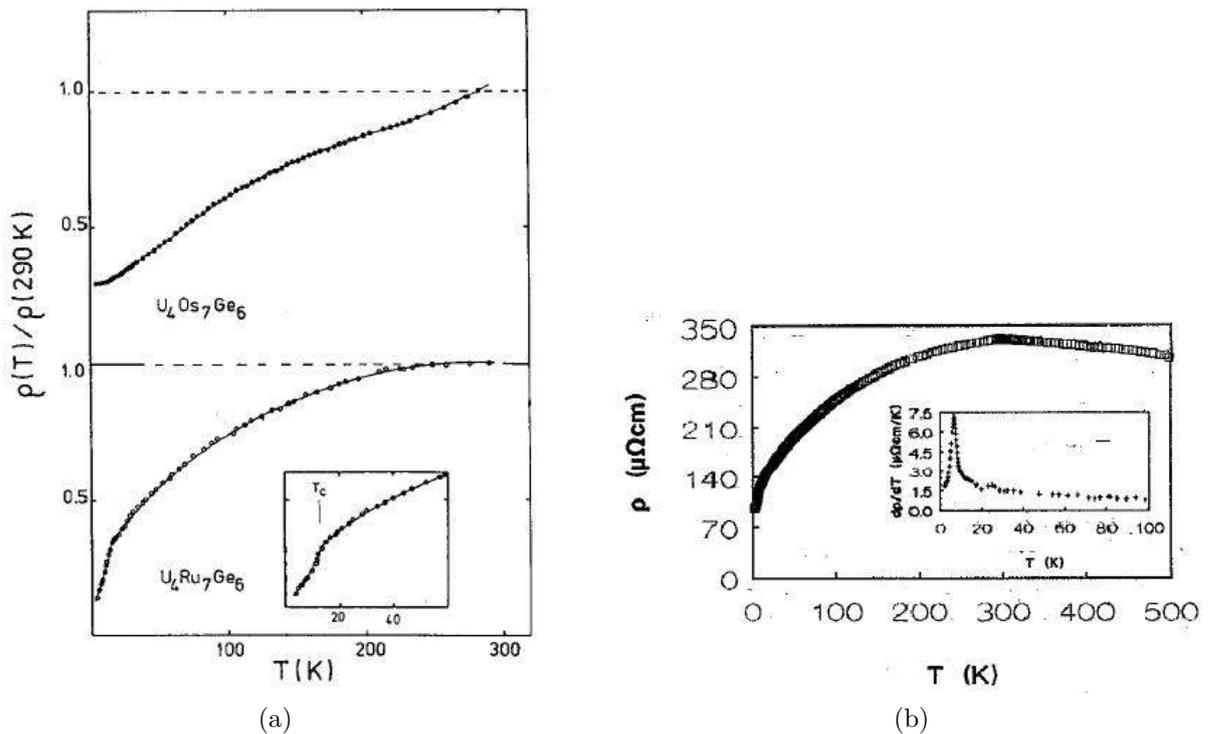


Figura 3.6 – Dependência da resistividade elétrica com a temperatura: (a) dos compostos policristalinos $U_4T_7Ge_6$ ($T = Os, Ru$) (b) e do monocristalino $U_4Ru_7Ge_6$ (A inserção mostra o gráfico $(d\rho/dT)$, revelando $T_C = 6,8\text{ K}$). Gráficos reproduzidos, respectivamente, das Refs. [8,9].

nessa região, e exibe uma subsequente torção de transição de ordenamento ferromagnético a baixa temperatura. A temperatura ambiente, a curva $\rho(T)$ atinge um valor máximo em torno de $330 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, seguida de uma leve diminuição até $T = 500 \text{ K}$. É observado, ainda, que a transição ferromagnética no sistema $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ ocorre abaixo de 20 K (Ver inserção.). Os autores encontraram a temperatura de Curie na faixa $10\text{--}13 \text{ K}$ em duas amostras policristalinas diferentes do $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$. Abaixo de T_C , a resistividade sofre uma queda acentuada, em virtude, provavelmente, de uma diminuição do espalhamento de desordem de spin causada pelo ordenamento magnético, segundo os autores. Prosseguindo, a Figura 3.6b [9] apresenta a resistividade elétrica do $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ monocristalino. Um pico em alta temperatura é observado; segundo Mentink *et al.* [9], isso ocorre em 296 K . Acima desse valor, a resistividade decresce lentamente à medida que a temperatura aumenta. Os autores encontraram um comportamento $-\ln(T/T_0)$ entre 300 e 400 K , devido ao efeito Kondo de impureza única restante. Abaixo de 296 K , a curva decresce da mesma forma que aquela exibida para o material policristalino; no entanto, a anomalia da transição ferromagnética ocorre em $T_C = 6,8 \text{ K}$, conforme mostra $(d\rho/dT)$ na inserção.

O tamanho do volume da célula unitária tem um papel importante no estado fundamental nos compostos $\text{U}_4\text{Os}_7\text{Ge}_6$ e $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$. Como já discutido, de acordo com o modelo de rede Kondo, o ordenamento magnético se dá via acoplamento RKKY dos momentos locais, uma interação de longo alcance mediada por elétrons de condução. Logo, quanto menor o volume da célula unitária, mais favorável é a interação RKKY, como apresenta o diagrama de fase da Figura 3.7 [13]. Aqui, Colineau *et al.* [13] visaram analisar a relação do volume da célula unitária com o ordenamento ferromagnético, dopando o composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ com ósmio no sítio do rutênio: $\text{U}_4(\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x)_7\text{Ge}_6$. Como resultado,

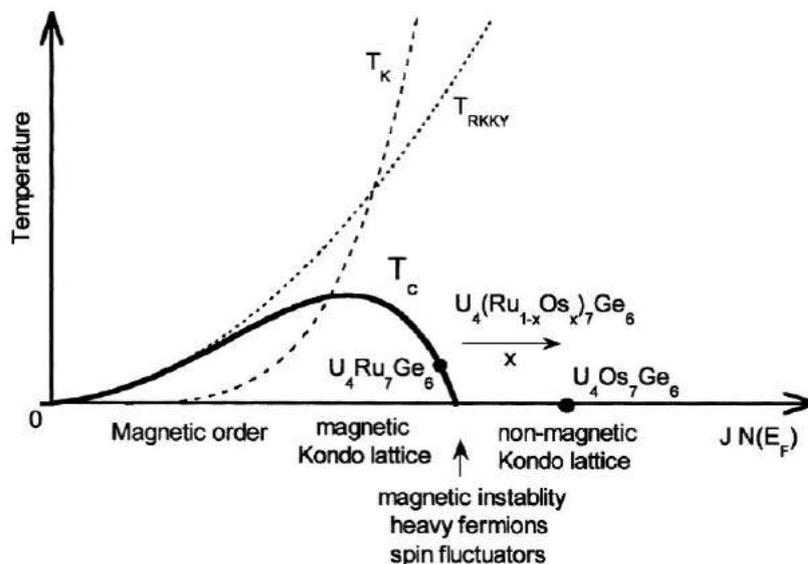


Figura 3.7 – Diagrama de Doniach mostrando a competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY. Nota-se que à medida que a dopagem de Os no sistema $\text{U}_4(\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x)_7\text{Ge}_6$ aumenta, o efeito Kondo é favorecido, o que suprime o ordenamento ferromagnético. Reprodução da Ref. [13].

os autores encontraram que a supressão da ordem magnética ocorre para $x \approx 0,3$. O composto $U_4Os_7Ge_6$ possui parâmetro de rede $a = 8,302 \text{ \AA}$ [8]; portanto, tem um volume de célula unitária muito maior do que o $U_4Ru_7Ge_6$. A Figura 3.8 [13] exibe o gráfico Arrott do material policristalino do $U_4Ru_7Ge_6$ produzido por Colineau *et al.* [13], onde vê-se que $T_C = 12 \text{ K}$, valor comparável com aquele encontrado por Lloret *et al.* [8].

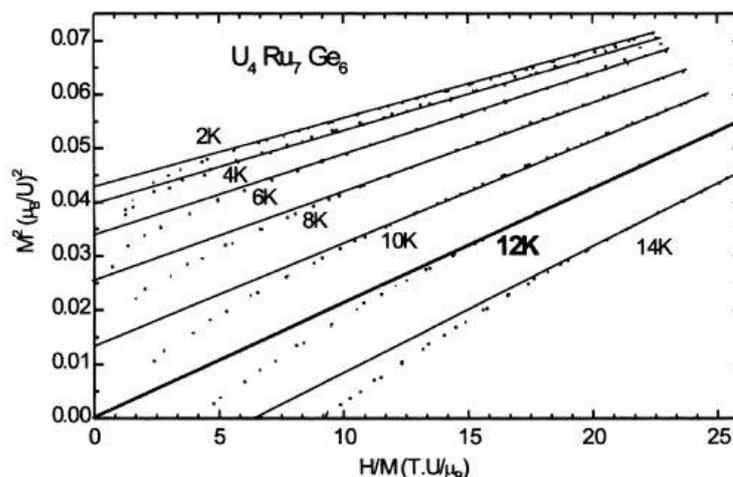


Figura 3.8 – Gráfico Arrott do material policristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$, produzindo $T_C = 12 \text{ K}$. O gráfico extraído da Ref. [13].

Mentink *et al.* [9] estudaram, ainda, o comportamento do calor específico em função da temperatura do monocristal $U_4Ru_7Ge_6$, como apresenta a Figura 3.9. A inserção exibe as contribuições eletrônica e magnética combinadas. Segundo os autores, a transição de ordenamento ferromagnético ocorre a $T_C = 7,0 \text{ K}$, ao passo que o estado de coerência acontece em $T_{coh} \cong 250 \text{ K}$. A linha na curva C vs. T é um ajuste para o modelo de Debye, onde eles encontraram $\gamma_{el} = 32,4 \text{ mJ/mol} \cdot U \cdot K^2$ e $\theta_D = 276 \text{ K}$. Abaixo da temperatura

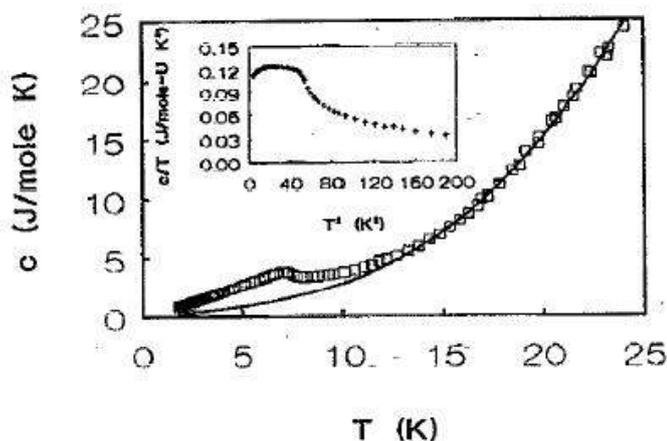


Figura 3.9 – Dependência do calor específico com a temperatura do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$. A linha é um ajuste do modelo de Debye, onde foram encontrados $\gamma_{el} = 32,4 \text{ mJ/mol} \cdot U \cdot K^2$ e $\Theta_D = 276 \text{ K}$. O detalhe na inserção é a curva das contribuições eletrônica e magnética combinadas. O gráfico foi reproduzido da Ref. [9].

de Curie, um ganho no coeficiente do calor específico à medida que a temperatura diminui foi observado. Por extrapolação, foi encontrado $\gamma(0) = 109 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2 \cdot \text{U}$, cujo valor, consoante os autores, pode ser incerto, porque também pode conter a contribuição de ondas de spin abaixo da temperatura da transição. O estudo também constatou uma pequena entropia magnética até a transição de $0,11R \ln 2/U$, ou seja, $S_{mag} = 2,56 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, revelando que o ordenamento consiste de pequenos spins efetivos e sendo seu valor característico para sistemas de interações concorrentes. No entanto, os autores não separaram as contribuições eletrônica e magnética a baixa temperatura para esse cálculo.

Os trabalhos de Lloret *et al.* [8] e de Mentink *et al.* [9] ainda reportam os resultados da magnetização do composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$, policristalino e monocristalino, respectivamente. Os resultados são apresentados na Figura 3.10 [8,9]. Discutindo primeiramente a curva M vs. H da Figura 3.10a [8], referente a dois pedaços do material policristalino do composto, medidos a $T = 4,2 \text{ K}$, observa-se que o comportamento de ambas as curvas nessa temperatura confirmam o estado de ordenamento ferromagnético. (Vê-se que a curva de magnetização tem uma saturação pobre, o que mostra um caráter ferromagnético itinerante do composto.) Os autores afirmam que os diferentes valores da resposta para a magnetização se deve ao efeito da orientação dos cristalitos em ambos os pedaços, levando-os a crer que o $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ é muito anisotrópico. Já a Figura 3.10b [9], para o material monocristalino do composto, exhibe a curva do inverso da magnetização em função da temperatura de 2 a 300 K em campo magnético $\mu_0 H = 0,5 \text{ T}$ (O gráfico da inserção exhibe o detalhe da componente real da suscetibilidade ac em baixo campo magnético que será explanado mais adiante.). A curva não obedece à lei de Curie-Weiss abaixo de 300 K;

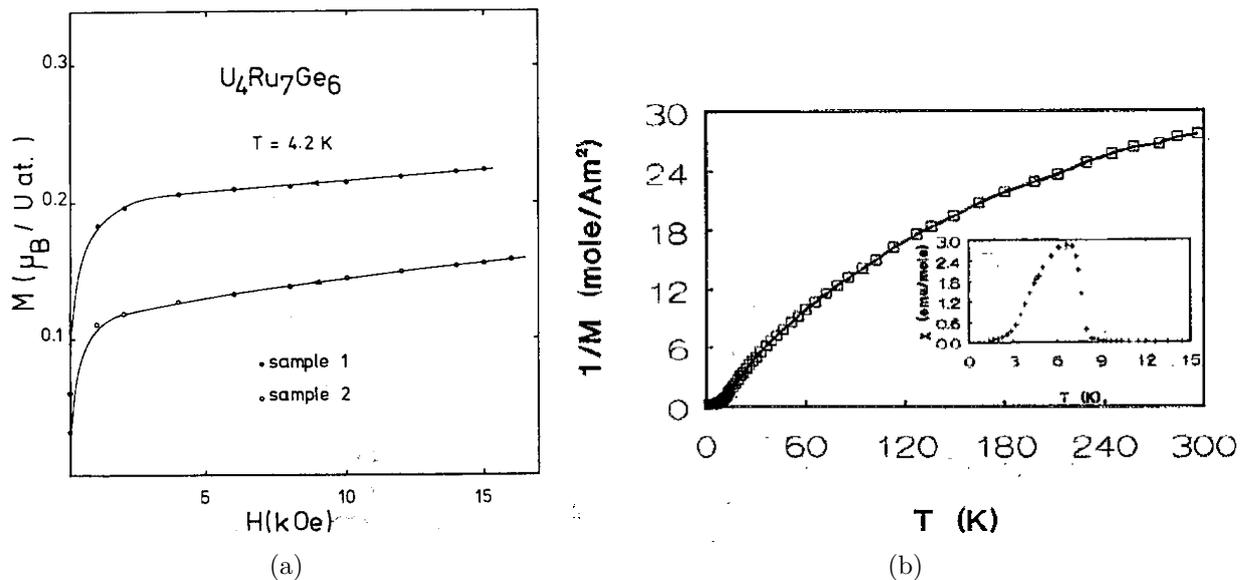


Figura 3.10 – (a) Gráfico M vs. H de duas amostras policristalinas do composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$. (b) Inverso da magnetização em função da temperatura do material monocristalino do composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ (O detalhe na inserção é a componente em fase da susceptibilidade ac). Gráficos extraídos, respectivamente, das Refs. [8,9]

nessa região, há uma diminuição contínua dos momentos do urânio à medida que a temperatura diminui. Abaixo de T_C , a curva torna-se constante. Para o momento ordenado de saturação em um campo de 5 T, Mentink *et al.* [9] encontraram um pequeno valor de $0,2 \mu_B/U$.

Partindo, agora, para a análise das medidas de resposta magnética, a Figura 3.11 [8] apresenta as curvas do inverso da susceptibilidade dc em função da temperatura para o material policristalino do sistema $U_4T_7Ge_6$ ($T = Os, Ru$). O estado paramagnético do composto $U_4Os_7Ge_6$ é confirmado, sem apresentar o comportamento de Curie-Weiss acima de 500 K, além de sua susceptibilidade molar ser menor do que aquela para o $U_4Ru_7Ge_6$. A curva de $\chi(T)$ aumenta com a diminuição da temperatura e atinge um valor em torno de $5,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol} \cdot U$ no limite de baixa temperatura [163]. Em contraste, o composto $U_4Ru_7Ge_6$ claramente exibe o comportamento de Curie-Weiss na faixa de 300 a 500 K, com $\mu_{eff} = 2,54 \mu_B/U$, o que indica que o urânio está no estado $5f^1$. A transição ferromagnética a baixa temperatura do $U_4Ru_7Ge_6$, porém, não é visualizada no gráfico. Verifica-se, ainda, que a dependência $1/\chi$ vs. T do sistema $U_4Ru_7Ge_6$ é fortemente não linear. (Tais resultados magnéticos indicam que os elétrons $5f$ do composto possuem um caráter itinerante a baixas temperaturas.) Quanto à inserção da Figura 3.10b [9], que exibe a componente real da susceptibilidade ac medida por Mentink *et al.* [9] para o monocristal do $U_4Ru_7Ge_6$, o pico da transição de ordenamento ferromagnético é revelado a $T_C = 6,8$

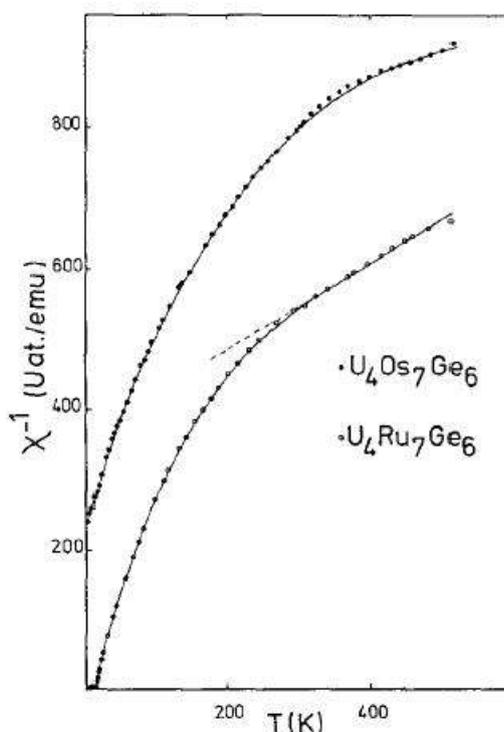


Figura 3.11 – Inverso da susceptibilidade dc em função da temperatura do sistema germanídeo policristalino $U_4T_7Ge_6$ ($T = Os, Ru$). A curva inferior corresponde ao composto $U_4Ru_7Ge_6$. Figura reproduzida da [8].

K. De acordo com os autores, a curva da componente imaginária da susceptibilidade dinâmica também exibe o pico da transição ferromagnética na mesma temperatura, mas tal resultado não foi publicado no artigo. Isso contraria, mais uma vez, o valor de T_C obtida para o material policristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$, encontrado por Lloret *et al.* [8] e Colineau *et al.* [13].

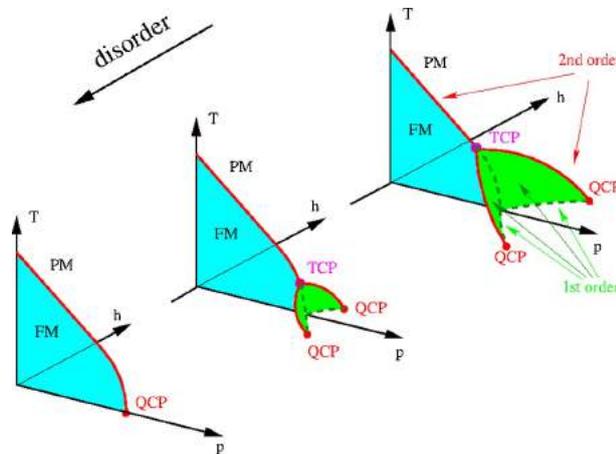
Voltando a discutir as propriedades de transporte do $U_4Ru_7Ge_6$ reportadas na literatura, a Figura 3.12 [11] exibe a dependência da resistividade com a temperatura sob pressão. O material policristalino preparado por Hidaka *et al.* [11] foi submetido a altas pressões de até 4,49 GPa e a faixa de temperatura das medidas foi de 0,1–300 K. Na Figura 3.12a, vê-se que a resistividade a temperatura ambiente decresce gradualmente à medida que a pressão aumenta, mas cai drasticamente acima de 4 GPa. A torção do ordenamento ferromagnético cai rapidamente com a pressão, como exibe o gráfico da Figura 3.12b. No entanto, acima de aproximadamente 2,1 GPa, a torção não é mais visualizada. A pressão ambiente, a resistividade residual do composto, ρ_0 , é $64 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, enquanto a $P = 2,36$ GPa foi encontrado $\rho_0 = 58 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Isso classifica o material

policristalino produzido como um sistema de desordem intermediária³ [33]. Já a taxa de resistividade residual (RRR) a pressão ambiente foi, aproximadamente, 6,6, o que pode ter impossibilitado a observação de um estado supercondutor, uma vez que este depende da qualidade do material produzido. Os autores encontraram $T_C = 11,2$ K, esta definida como um pico de $(-d^2\rho/dT^2)$, cujo valor é consistente para o material policristalino do composto [8, 13]. A temperatura de Curie encontrada dessa maneira para cada valor de pressão é exibida no diagrama de fase P - T do painel (a) da Figura 3.13 [11], onde vê-se que T_C decresce monotonicamente com o aumento da pressão para aproximadamente zero a uma pressão crítica, P_C , onde o QCP ocorre. De acordo com os autores, $P_C \approx 2,6$ GPa.

A baixas temperaturas, a resistividade foi analisada pelos autores assumindo o comportamento de líquido de Fermi nessa região, usando, assim, a equação $\rho = \rho_0 + AT^2$, cujos valores de A e ρ_0 em função da pressão aplicada são exibidos nos painéis (b) e (c) da Figura 3.13 [11], respectivamente. A curva do coeficiente A apresenta uma subida acentuada próximo à P_C , mas decresce depois desse ponto. Segundo eles, esse comportamento de A indica um estado de férmion pesado próximo ao QCP, como apresenta o

³ Brando *et al.* [33] classifica os sistemas ferromagnéticos quânticos itinerantes em três regimes distintos, caracterizados pela resistividade residual ρ_0 :

- *Regime I (limpo, $\rho \lesssim 1 \mu\Omega\cdot\text{cm}$):* A transição a baixa temperatura é descontínua e existe um ponto tricrítico no diagrama de fases, como já explanado anteriormente, cuja temperatura tricrítica diminui com o aumento da desordem, conforme mostra a figura abaixo [175];



- *Regime II (intermediário, $1 \lesssim \rho_0 \lesssim 100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$):* A transição é contínua até $T = 0$, e o comportamento crítico é tipo campo médio, como previsto pela teoria de Hertz, exceto extremamente próximo ao QCP, onde a criticalidade cruza ao longo dos expoentes dados por $\beta = 2$ e $\delta = 3/2$ para a ordem paramagnética e $\gamma = 1$ para a suscetibilidade de ordem paramagnética;
- *Regime III (desordenado, $\rho_0 \gtrsim 100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$):* A transição é contínua e os expoentes críticos são dados por $\beta = 2$ e $\delta = 3/2$ para a ordem paramagnética e $\gamma = 1$ para a suscetibilidade de ordem paramagnética; os efeitos de Griffiths são esperados para estar presentes e competir com o comportamento crítico.

Apesar da resistividade residual ser usada como indicador de desordem, ela não deixa de ser grosseira e incompleta, uma vez que diferentes manifestações de desordem podem afetar ρ_0 e o seu valor medido para considerações teóricas, diante das teorias de transporte sobre o processo de espalhamento, pode ser difícil de se obter [33].

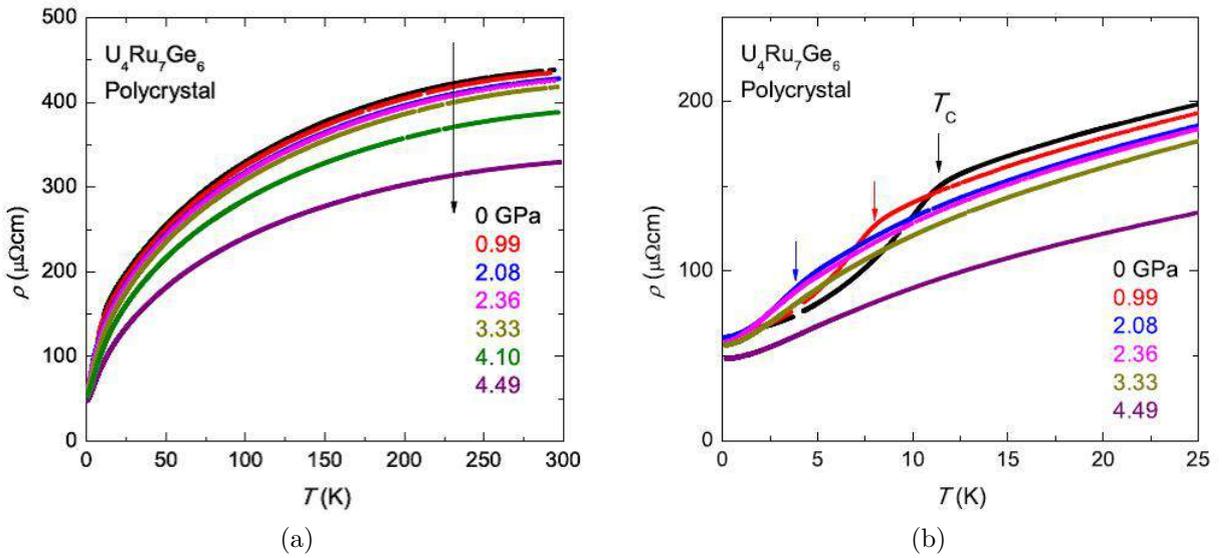


Figura 3.12 – Dependência da resistividade elétrica com a temperatura sob pressão do material policristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$: (a) a resistividade a temperatura ambiente cai gradualmente à medida que a pressão aumenta, mas uma queda drástica é observada a partir de 4 GPa; (b) região de baixa temperatura mostrando a diminuição da temperatura de Curie com a pressão. Os gráficos foram reproduzidos da Ref. [11].

painel **d** da mesma figura. Sendo n o expoente da lei de potência $\rho \sim T^n$, observa-se que é aproximadamente $n \sim 2$ na região de valores de pressão menores, mas diminui acima de 1,5 GPa, caracterizando, portanto, um comportamento de não líquido de Fermi. O gráfico $\rho - \rho_0$ vs. T^2 para diferentes pressões, exibida na Figura 3.14a [11], mostra o ganho significativo de A devido, de acordo com os autores, à massa efetiva m^* , visto que $\sqrt{A} \sim m^*$, o que aponta que o estado de férmion pesado ocorre próximo da pressão crítica, P_C , do composto $U_4Ru_7Ge_6$. Em contrapartida, ρ_0 sofre uma queda tipo degrau também próximo a P_C . Os autores reportam, ainda, que o comportamento NFL persiste mesmo com a maior pressão aplicada, de, aproximadamente, 4,49 GPa, embora n pareça se aproximar de 2 acima da pressão crítica.

Continuando a analisar $\rho \sim T^n$ a baixas temperaturas, a Figura 3.14b [11] apresenta a dependência da resistividade com $T^{5/3}$ em 2,36 GPa. Observa-se uma relação linear, já prevista pela teoria SCR para sistemas ferromagnéticos tridimensionais, abordada anteriormente na Tabela 2.2. Isto posto, dado que o composto $U_4Ru_7Ge_6$ possui estrutura cúbica e considerando as evidências do caráter itinerante do seu ordenamento ferromagnético a baixa temperatura, entende-se que o ponto crítico a $T = 0$ é identificado como um FM-QCP e, por conseguinte, o comportamento NFL próximo a pressão crítica, P_C , surge em decorrência de flutuações críticas ferromagnéticas.

Em um primeiro trabalho, Vališka *et al.* [12] mostraram que o composto $U_4Ru_7Ge_6$ é uma exceção dentre os compostos de urânio por apresentar uma fraca anisotropia magnetocristalina, em virtude da falta de sobreposição direta dos orbitais $5f$ dos vizinhos

mais próximos dos íons de urânio. Isso decorre do fato dos íons de urânio serem blindados pelos cuboctaedros de rutênio e germânio próximos, coordenando cada urânio, conforme ilustra a Figura 3.5a [14]. Para esse estudo, os autores produziram um material monocristalino de alta qualidade do composto, cuja curva de resistividade ao longo das direções cristalográficas [111] e [001] é mostrada na Figura 3.15 [12]. A temperatura de Curie foi definida por um mínimo profundo de $(\partial^2\rho/\partial T^2)$, exibido no detalhe da inserção da figura, sendo encontrado $T_C = 10,7$ K, contrariando o resultado anterior para o material monocristalino do sistema estudado por Mentink *et al.* [9]. Um segundo mínimo, mais discreto do que o primeiro, também é observado e corresponde a $T_r = 5,9$ K, uma temperatura de transição explanada mais adiante. Nota-se claramente que as curvas em toda a faixa

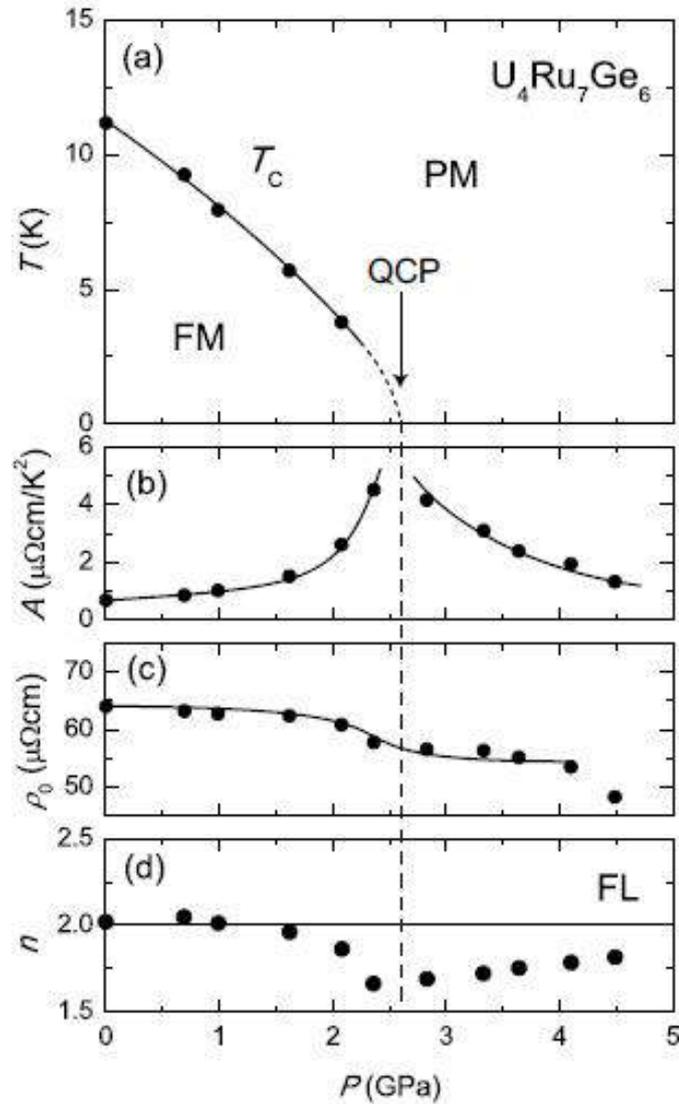


Figura 3.13 – (a) Diagrama de fase P - T do composto policristalino $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$, onde observa-se que a pressão crítica é estimada para ser $P_C = 2,6$ GPa. (b) Coeficiente A de espalhamento elétron-elétron em função da temperatura, mostrando o estado de líquido de Fermi. (c) Resistividade residual ρ_0 em função da temperatura. (d) Dependência do expoente n da lei de potência $\rho \sim T^n$ com a temperatura. Reprodução da Ref. [11].

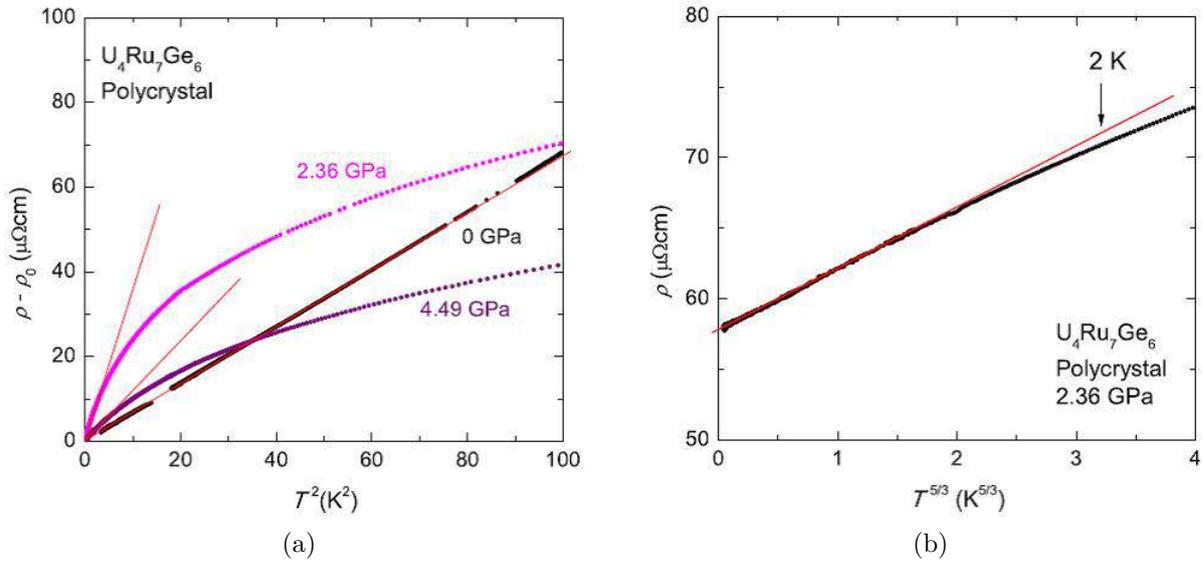


Figura 3.14 – (a) Dependência T^2 de $\rho - \rho_0$ para diferentes pressões (b) e dependência $T^{5/3}$ de ρ para 2,36 GPa do material policristalino do composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$. Gráficos reproduzidos da Ref. [11].

de temperatura de 2 a 300 K ao longo de ambas as direções indicam um transporte de elétrons bastante isotrópico no composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$.

Um estado paramagnético isotrópico do composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ também é observado no gráfico do inverso da suscetibilidade em função da temperatura, onde a resposta magnética ao campo aplicado de 1 T foi medida ao longo da direção [111] e [001], apresentado na Figura 3.16. Os autores ajustaram os valores da suscetibilidade no intervalo de temperatura entre 30 e 300 K, usando a lei de Curie-Weiss modificada:

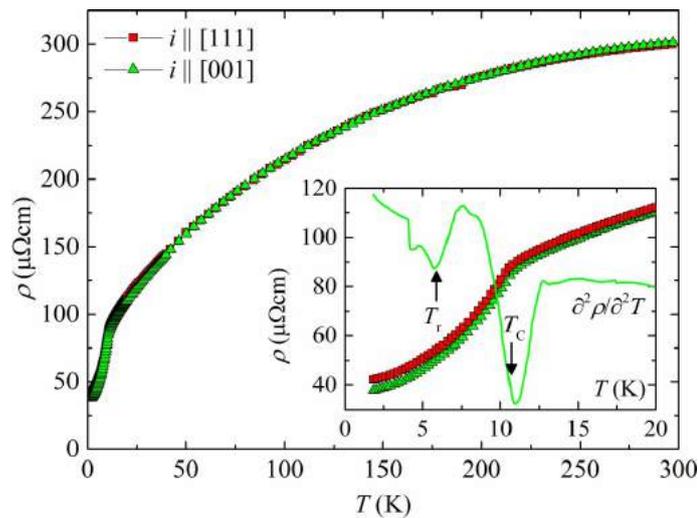


Figura 3.15 – Dependência de temperatura da resistividade elétrica do material monocristalino do composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ medida para corrente ao longo das direções cristalográficas [111] e [001]. Figura extraída da Ref. [12].

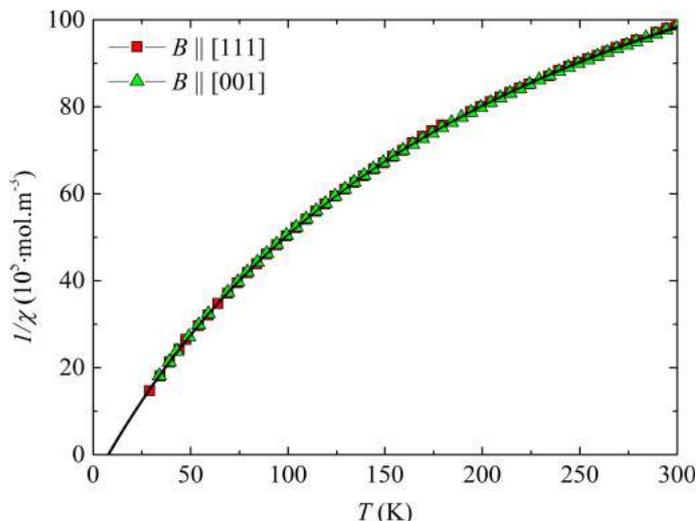


Figura 3.16 – Inverso da suscetibilidade em função da temperatura do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ em um campo magnético de 1 T aplicado ao longo das direções cristalográficas [111] e [001]. A curva cheia representa o ajuste com a lei de Curie-Weiss modificada. Gráfico extraído da Ref. [12].

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_P}$$

em que χ_0 é a parte independente da temperatura da suscetibilidade magnética, obtendo os seguintes resultados: (i) $\mu_{eff} = 1,43\mu_B/U$, $\theta_P = 7,5$ K e $\chi_0 = 5,8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ para o campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [001]; (ii) $\mu_{eff} = 1,43\mu_B/U$, $\theta_P = 8,1$ K e $\chi_0 = 5,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ para o campo magnético aplicado ao longo da direção [111].

Vališka *et al.* [12] também determinaram a temperatura de Curie pelos gráficos de Arrott e de Arrott-Noakes do material produzido em um campo magnético ao longo da direção [001], mostrados na Figura 3.17 [12]. No gráfico de Arrott, visto na Figura 3.17a, verifica-se um comportamento quase linear com inclinação variante para campos entre 1 e 7 T, enquanto para campos baixos as curvas se tornam ligeiramente convexas. Esse resultado dificulta a identificação da temperatura de Curie, conforme se observa. Uma alternativa é estimar o valor de T_C ao estimar o valor da magnetização espontânea - uma vez que esta desaparece em T_C - usando as extrapolações lineares de dados de alto campo para o eixo vertical que marcam os valores de M^2 . Em contrapartida, o gráfico de Arrott-Noakes, mostrado na Figura 3.17b, identifica-se claramente o valor de T_C . Consoante a Equação (2.33), os autores escolheram os seguintes valores para os expoentes críticos: $\beta = 0,31 \pm 0,03$ e $\gamma = 0,81 \pm 0,04$, para obter a melhor linearidade possível, mantendo-os paralelos com inclinação constante. Verifica-se que tal escolha leva a uma dependência linear na ampla faixa de campo, exceto nos campos muito baixos. Conforme mostra o detalhe na inserção, os autores confirmaram, com essa abordagem, que $T_C = 10,7 \pm 0,1$ K. Apesar desse valor não estar de acordo com aquele encontrado por Mentink *et al.* [9]

para o material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$, ele é consistente com aquele encontrado por Lloret *et al.* [8], Colineau *et al.* [13] e Hidaka *et al.* [11] para o material policristalino.

Ainda analisando o gráfico de Arrott-Noakes, visto na Figura 3.17b [12], Vališka *et al.* [12] calcularam o expoente crítico da magnetização, δ , satisfazendo a relação de escala da Equação 2.56, e obtiveram $\delta = 3,52 \pm 0,04$. Conforme os autores, tal resultado é consistente com aquele que obtiveram da adaptação direta da isoterma crítica que deve seguir $M \sim (\mu_0 H)^{1/\delta}$. Embora os expoentes críticos para a aproximação de campo médio sejam aqueles exibidos na Tabela 2.1, os gráficos de Arrott em ferromagnetos itinerantes

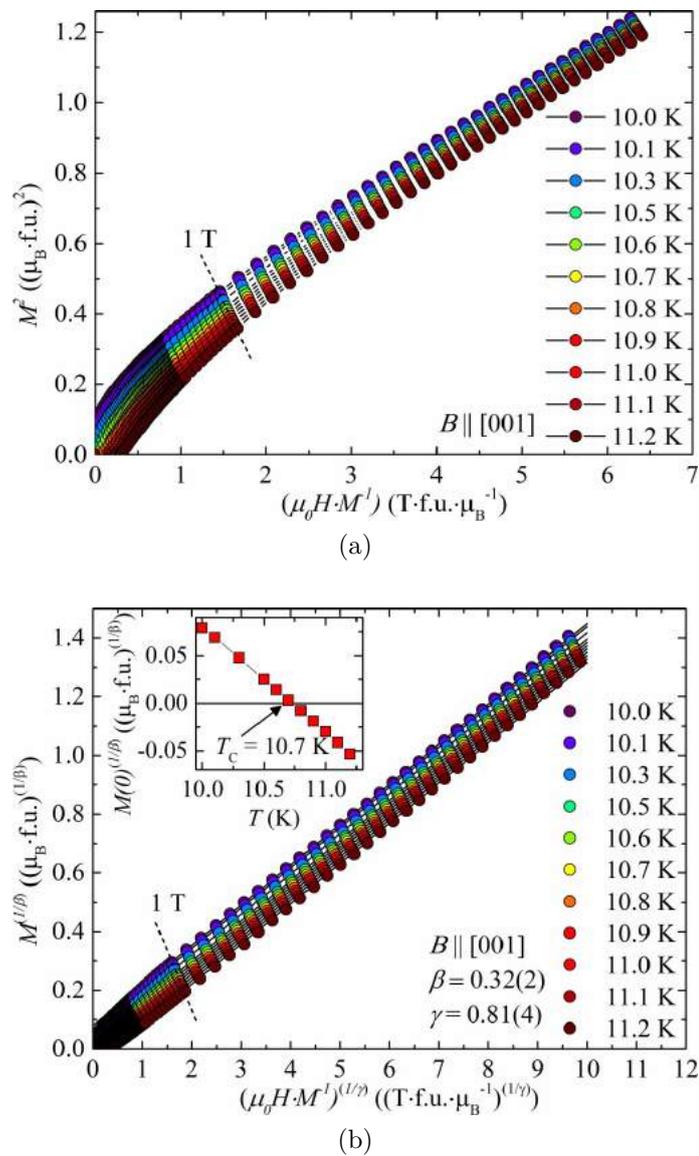


Figura 3.17 – (a) Gráficos Arrott para o material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ em um campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [001]. (b) Gráficos de Arrott-Noakes refletindo a equações de estados (com $\beta = 0,31 \pm 0,03$ e $\gamma = 0,81 \pm 0,04$) para o material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ no campo magnético aplicado ao longo da direção cristalográfica [001]. Reprodução da Ref. [12].

fracos são lineares em campos magnéticos fortes, com inclinação para baixo na região de pequenas magnetização, em consequência das flutuações de spins [176].

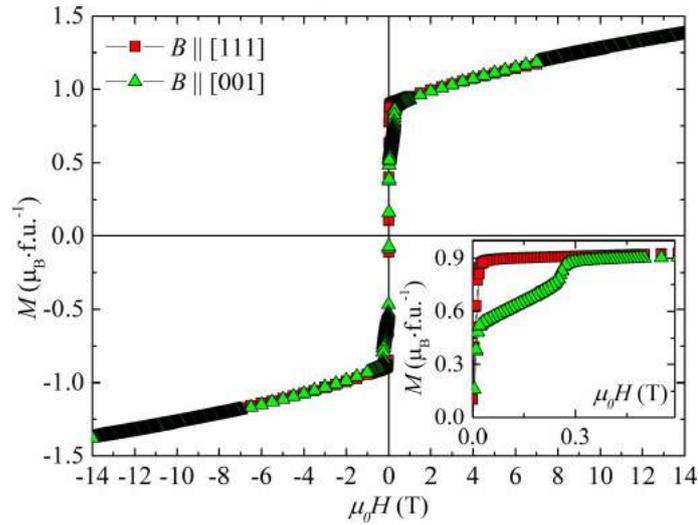


Figura 3.18 – Dependência de campo magnético das isotermas de momento magnético do monocristal do composto $U_4Ru_7Ge_6$ a 1,9 K para o campo magnético aplicado ao longo das direções [111] e [001]. A inserção mostra um detalhe de baixo campo. Reprodução da Ref. [12].

As isotermas de momento magnético a 1,9 K para o campo magnético aplicado ao longo das direções [111] e [001], apresentadas na Figura 3.18 [12], apontam que a direção [111] é aquela de fácil magnetização no estado fundamental. Consoante os autores, tal direção é determinada pela simetria da hibridização dos estados de elétrons $5f$ com os estados de elétrons $4d$ em torno dos íons de rutênio, que estão em um arranjo hexagonal perpendicular ao eixo [111]. Os valores do momento magnético espontâneo em ambas as direções encontrados foram $M_{S[111]} = 0,88(1)\mu_B$ e $M_{S[001]} = 0,51(1)\mu_B$, enquanto o momento magnético espontâneo por unidade de fórmula a 1,9 K é $\mu_0 = 0,85\mu_B/f.u.$. O detalhe na inserção da figura revela que as curvas $M_{S[111]}(\mu_0H)$ e $M_{S[001]}(\mu_0H)$ se fundem para campos superiores a 0,3 T. Tal valor de campo de anisotropia, $\mu_0H_a = 300$ mT, ao longo da direção [001] é o menor já observado em outros ferromagnetos intermetálicos de urânio. Verifica-se que a altos campos, o momento não satura, o que coincide com os resultados de Lloret *et al.* [8] para o material policristalino do composto. O momento magnético aumenta com o campo magnético aplicado e atinge o valor de $1,4\mu_B/f.u.$ em 14 T. Tal aumento reflete, segundo os autores, a mudança induzida por campo magnético da estrutura eletrônica, isto é, divisão adicional das sub-bandas majoritária e minoritária.

Apesar do eixo de fácil magnetização no estado fundamental ferromagnético ser ao longo da direção [111], o composto $U_4Ru_7Ge_6$ ordena ferromagneticamente a T_C com o eixo de fácil magnetização ao longo da direção [001]. Isso é verificado na Figura 3.19 [12], que exhibe os gráficos do momento magnético, no regime ZFC, e da parte real da suscetibilidade ac em função da temperatura. As curvas no gráfico M vs. T , medido em campo magnético externo de 10 mT ao longo da direção [111] e [001], apresentam um ponto de inflexão na

mesma temperatura, que corresponde à temperatura de ordenamento ferromagnético, cujo valor é $10,6 \pm 0,1$ K ($\sim T_C$), e um ponto de cruzamento a $T_r = 5,9 \pm 0,1$ K. Esta última é a temperatura de transição de reorientação de spin [111] para [001] sofrida pelo cristal, ou seja, a $T_r = 5,9$ K, o eixo de fácil magnetização muda para [001] e permanece nessa direção até T_C , em razão de uma mudança na simetria magnética. As isotermas de magnetização exibidas no detalhe da inserção, a $T = 9$ K, também evidenciam essa mudança de eixo de fácil magnetização. Anomalias significativas a $T_r = 5,9$ K e a $T_C = 10,7$ também são observadas na parte real da suscetibilidade.

As propriedades térmicas também revelam a reorientação de spin no composto $U_4Ru_7Ge_6$ a $T_r = 5,9$ K. Os resultados para a expansão térmica linear, $\Delta L/L$, medida ao longo das direções cristalográficas [001] e [111] em campo magnético nulo, mostram as anomalias de reorientação de spin em ambas as direções bastante significativas, conforme a Figura 3.20 [12]. Nota-se, ainda, que as anomalias que correspondem à temperatura de Curie, a 10,7 K, são bastante discretas. Embora os autores não tenham visto nenhuma mudança na difração de raios X abaixo de 11 K (até 3 K) na investigação da magnetostri-

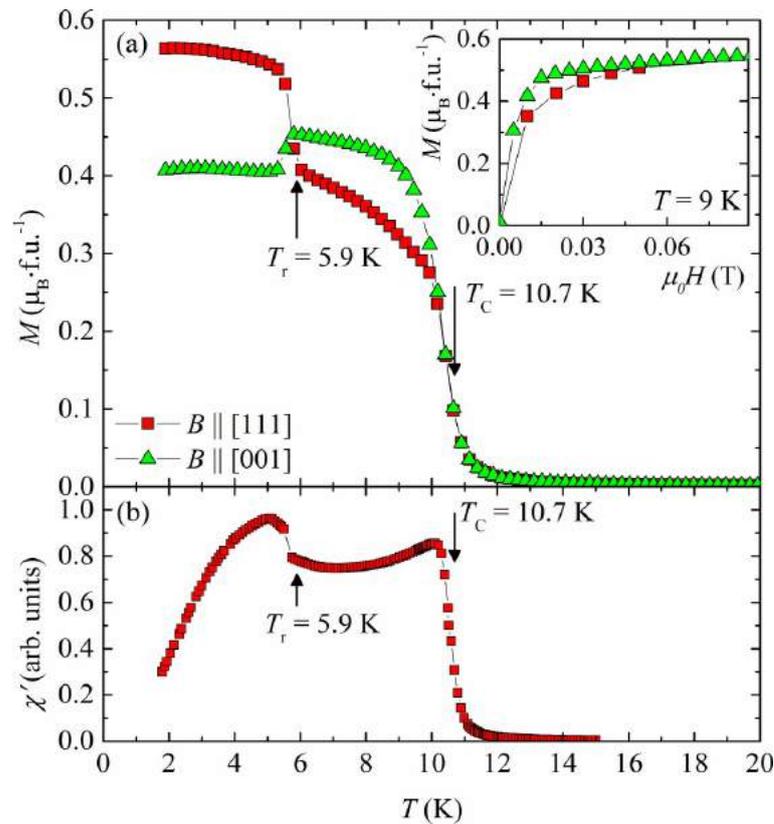


Figura 3.19 – (a) Dependência de temperatura do momento magnético do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ medido em um campo magnético de 10 mT (no regime ZFC) aplicado ao longo das direções cristalográficas [111] e [001] (b) e dependência de temperatura da suscetibilidade magnética ac no campo aplicado ao longo da direção [111]. O detalhe na inserção do painel superior mostra a dependência de campo da magnetização a 9 K. Figura extraída da Ref. [12].

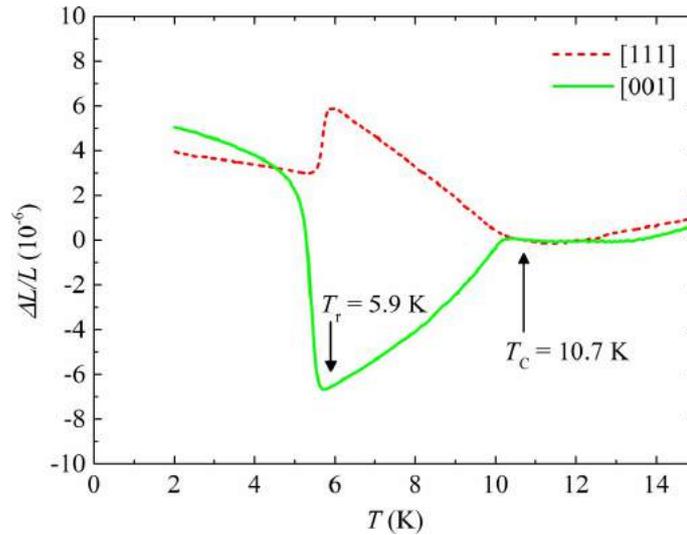


Figura 3.20 – Expansão térmica linear do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ ao longo das direções cristalográficas [001] e [111] a campo magnético nulo. Gráfico extraído da Ref. [12].

ção⁴ espontânea na estrutura cristalina do material monocristalino produzido, os dados de expansão térmica obtidos por dilatômetro revelaram claramente a existência de distorções de rede no estado ferromagnético, ainda que muito pequenas ($< 10^{-5}$). O campo magnético aplicado nesse experimento foi reduzido para 30 mT ao longo da direção [001] quando a temperatura de 6,2 K foi atingida. De acordo com os autores, esses últimos dados das expansões lineares obtidos no dilatômetro, $\Delta L/L_{[001]}$ e $\Delta L/L_{[100]}$, são tomados como uma aproximação razoável da magnetostricção linear espontânea (denominada, respectivamente, como $\lambda_{S[001]}$ e $\lambda_{S[100]}$). Tais resultados são apresentados na Figura 3.21 [12]. Os autores visualizaram uma distorção tetragonal espontânea negativa - ou seja, o eixo c sofre uma redução na sua dimensão - e muito pequena ($\lambda_{S[001]} \sim -9 \times 10^{-6}$ a 6,2 K), ao passo que o eixo a sofre um aumento ($\lambda_{S[100]} = \lambda_{S[010]} \sim 9 \times 10^{-6}$ a 6,2 K). A distorção romboédrica da rede cristalina cúbica paramagnética no caso da direção de fácil magnetização [111] está conectada com dois sítios de urânio cristalograficamente não equivalentes. Segundo Vališka *et al.* [12], os dados da expansão de volume térmico espontâneo, $\omega_S (= 2\lambda_{S[100]} + \lambda_{S[001]})$, foram razoáveis até 6,2 K e, assim, puderam ser coletados até esse valor de temperatura, tendo em vista a transição de reorientação do momento magnético da direção [001] para [111]. Abaixo de T_r , medidas usando um dilatômetro não são possíveis porque as diagonais de corpo que representam a direção [111] não são perpendiculares. Os resultados de ω_S também estão exibidos na figura.

Por outro lado, a anomalia que corresponde à reorientação dos spins a $T_r = 5,9$ K

⁴ Magnetostricção é um fenômeno magnético reversível que consiste em pequenas deformações elásticas nas dimensões da rede cristalina de alguns materiais quando submetidos a um campo magnético. Quando essa tensão na rede cristalina ocorre, os momentos magnéticos sentem um aumento da energia de interação dentro do cristal. A magnetostricção é *positiva* se o material magnético sofrer um *aumento* das dimensões; é *negativa* se ocorrer uma *redução*.

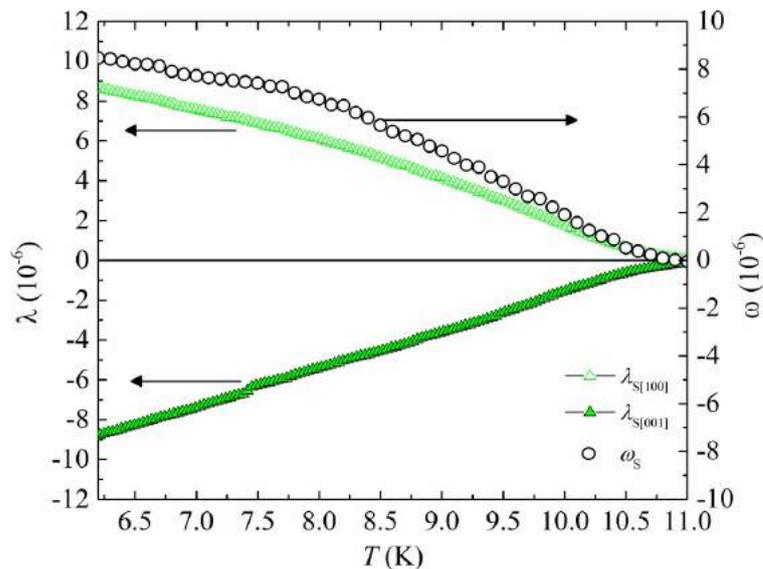


Figura 3.21 – Expansão térmica linear relativa do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$ ao longo das direções [001] e [100] (denotado como $\lambda_{S[001]}$ e $\lambda_{S[100]}$ no eixo à esquerda) em um campo magnético aplicado de 30 mT ao longo de [001] e expansão de volume térmico correspondente (denotado como ω_S no eixo direito). As temperaturas são de 6,2 K a T_C . Gráfico reproduzido da Ref. [12].

é visualizada de uma forma bem discreta na curva de calor específico, conforme mostra o gráfico C/T vs. T da Figura 3.22 [12]. Ademais, nota-se a anomalia da transição de ordenamento ferromagnético a $T_C = 10,7$ K, confirmando os resultados anteriores para esse material monocristalino. A entropia magnética, S_{mag} , foi estimada em $0,2R \ln 2$, valor comparável com aquele encontrado por Mentink *et al.* [9]. (Estes últimos argumentam que o baixo "valor superior" para a entropia de $0,11R \ln 2/U$ é também característica de sistemas de interação competitiva dentro do modelo efeito Kondo/RKKY.) A inserção da figura apresenta o gráfico C/T vs. T^2 , onde foi determinado $\gamma = 362$ mJ/mol·K², isto é, $\gamma = 90,5$ mJ/mol·K² · U. Tal valor encontrado para o coeficiente do calor específico, γ , também é um pouco menor do que aquele encontrado por Mentink *et al.* [9].

Nesse primeiro trabalho sobre o sistema $U_4Ru_7Ge_6$, Vališka *et al.* [12] realizaram cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios, baseados na DFT, incluindo a interação spin-órbita. Para isso, os estados $5f$ foram tratados como estados itinerantes de Bloch e foi assumido uma estrutura ferromagnética colinear por simplicidade. Dessa forma, os autores obtiveram os seguintes resultados:

- Assim como no resultado da interação magnetoelástica, os cálculos de DFT também produziram dois sítios de urânio desiguais, U1 e U2, visto que a interação spin-órbita acarreta uma redução da simetria cúbica abaixo da temperatura de Curie;
- O estado fundamental calculado está ao longo da direção de fácil magnetização [111], conforme observado experimentalmente;

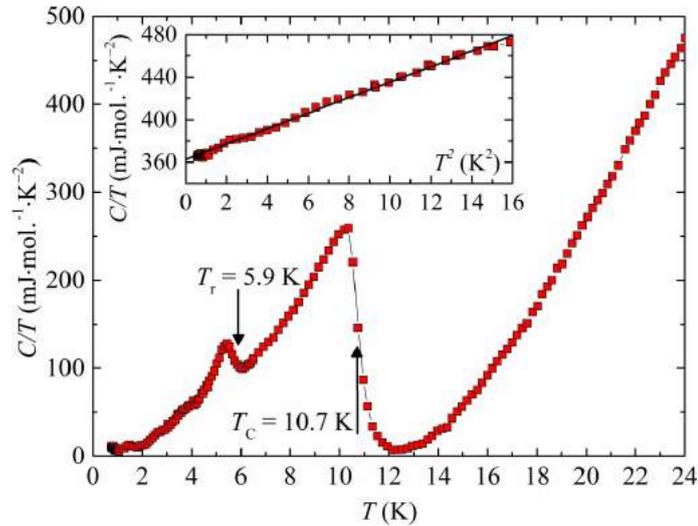


Figura 3.22 – Gráfico C/T vs. T do material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$. No detalhe da inserção, o gráfico C/T vs. T^2 . Figura extraída da Ref. [12].

- Os momentos magnéticos estão ao longo da direção $[001]$ no primeiro estado excitado, concordando com a orientação do momento para $T > T_r = 5,9$ K;
- A energia do primeiro estado excitado é $0,9$ meV acima do estado fundamental, comparável ao valor da energia $k_B T_r = 0,51$ meV.

A Figura 3.23a [12] exhibe os momentos magnéticos calculados teoricamente. Os íons de urânio na posição U1 possuem um momento magnético menor do que aqueles nos sítios U2. No seu segundo já citado trabalho sobre o composto $U_4Ru_7Ge_6$, Vališka *et al.* [27] deram uma continuidade no estudo sobre as distorções desse ferromagneto e propuseram que tal diferença entre o momento magnético em ambos os sítios resulta da forte interação spin-órbita com diferentes simetrias de pontos locais. Neste segundo trabalho, também com base nos cálculos de DFT, foi proposta, ainda, uma distorção de rede do grupo cúbico $Im\bar{3}m$ para uma simetria menor, romboédrica, descrita pelo grupo espacial $R\bar{3}m$, assumindo que este último seja o subgrupo possível que descreve a estrutura do estado fundamental do $U_4Ru_7Ge_6$. Conforme ilustra a Figura 3.23b, a célula unitária $R\bar{3}m$ é rotacionada em relação à célula unitária $Im\bar{3}m$, de tal forma que a direção $[111]_{cub}$ anterior é paralela à nova $[001]_{hex}$ e $[-011]_{cub}$ aponta ao longo da transformada $[100]_{hex}$. Como já reportado por Matar *et al.* [14], os seis íons de $Ru_{2cúbicos}12d$ formam um arranjo hexagonal em torno dos íons de urânio na estrutura cúbica, esta perpendicular às diagonais do corpo. É graças a essa coordenação local que a distância entre os íons de urânio mais curta é $d_{U-U} = a_{cub}/2 \approx 4,14665$ Å, ou seja, bastante grande, enquanto a distância entre o íon de urânio e os íons de rutênio mais próximos é $d_{U-R2cúbico} \approx 2,93212$ Å evidencia a forte hibridização entre as funções de onda $5f$ do urânio e $4d$ de rutênio, reportada ao longo de todo este trabalho de Vališka *et al.* [27]. Tal estudo estrutural contou com a difração de nêutrons polarizada em campos magnéticos aplicados de 1 e 9 T no estado ordenado

a 1,9 K e no estado paramagnético a 20 K e com cálculos baseados em DFT os estados $5f$ do urânio, onde estes foram tratados como estados itinerantes de Bloch.

O segundo trabalho de Vališka *et al.* [27] também permitiu observar que:

- Na fase ordenada, $\mu_L/\mu_S \sim -1,7$ no sítio U2 independente do campo aplicado, sendo consideravelmente menor do que o íon livre U^{3+} ($\mu_L/\mu_S \sim -2,55$) ou U^{4+} ($\mu_L/\mu_S \sim 3,34$), indicando, mais uma vez, uma forte hibridização $5f-4d$ entre os íons vizinhos de urânio e rutênio;
- Ainda na fase ordenada, a razão μ_L/μ_S tem um valor inesperadamente baixo no sítio U1, porquanto o momento orbital é extremamente pequeno, independente do campo aplicado;
- A divisão dos sítios de urânio também é produzida pela aplicação de um forte campo magnético acima de T_C , o que demonstra a relação entre a ordenação magnética e a distorção estrutural do sistema $U_4Ru_7Ge_6$;
- A hibridização $5f-4d$ também é revelada por um momento magnético desprezível no sítio Ru1, mas o sítio Ru2, que está em coordenação mais próxima com ambos os sítios U, exibe um grande momento induzido: Enquanto a razão do momento magnético no sítio de Ru2 e no sítio de U2 é de $\pm 0,12$, tanto em 1 T como em 9 T, essa mesma razão no sítio de Ru2 $\pm 0,16$ para o sítio de U1.

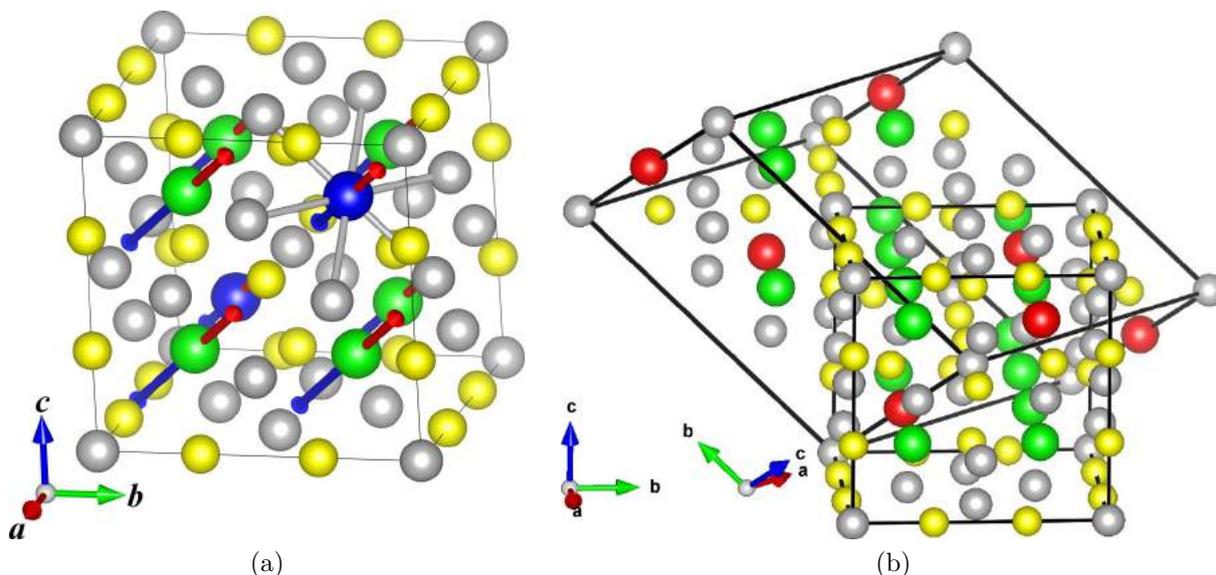


Figura 3.23 – (a) Estrutura do sistema $U_4Ru_7Ge_6$ juntamente com os momentos magnéticos a partir dos cálculos teóricos, conforme explica o texto. As setas para os momentos magnéticos estão em escala relativa adequada, mas em unidades arbitrárias. Os íons U1 são azuis, U2 são verdes, Ru₁ e Ru₂ são cinzas e Ge são amarelos. As distâncias mais curtas U(1,2 – Ru₁ estão marcada por cilindros cinzas. (b) Orientação mútua da célula unitária $Im\bar{3}m$ cúbico e a romboédrica $R\bar{3}m$ nos eixos hexagonais. Os sítios U1 são em vermelho, U2 são verdes, Ru₁ e Ru₂ são cinzas e Ge são amarelos. Ilustrações reproduzidas, respectivamente, das Refs. [12, 27].

- Um alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de spin e orbital ocorre em ambos os sítios U1 e U2, como esperado, enquanto os momentos de spin nos sítios U1 e U2 são paralelos;
- Os cálculos de entropia máxima e um ajuste direto das taxas de inversão, cujos dados foram obtidos da difração de neutrons polarizada, confirmam uma densidade diferente de momentos magnéticos nos sítios U1 e U2, mas positiva em ambos, conforme mostra a Figura 3.24;

Os cálculos baseados em DFT de Matar *et al.* [14] mostraram que a distância do íon de urânio e os íons de rutênio mais próximos é $d_{U-R2cúbico} \approx 2,95 \text{ \AA}$, comparável com aquela obtida por Vališka *et al.* [27]. A Figura 3.25a [14] apresenta a densidade projetada de estados não magnéticos (NSP PDOS). Como já dito, os autores aplicaram a teoria de campo médio de Stoner do ferromagnetismo de banda para direcionar a instabilidade magnética, onde o produto $\mathcal{I}n(\varepsilon_F)$ provê um critério para a estabilidade do sistema de spin. A energia total do sistema de spin referente ao estado não magnético é expressa por: $E = constante1 - \mathcal{I}n(\varepsilon_F)$, sendo $n(\varepsilon_F)$ a densidade de estados projetada. Assim, dos cálculos de estados não magnéticos (NSP) para o composto $U_4Ru_7Ge_6$, o valor de $n(\varepsilon_F)U(5f)$ é 3,8, ao passo que os cálculos teóricos quânticos deduziram $\mathcal{I}U(5f) = 0,51 \text{ eV}$. O produto de Stoner é 1,9 com critério de Stoner $1 - \mathcal{I}n(\varepsilon_F)$ de -0,98 para o sistema, cujo valor negativo deve levar à redução de energia no início da magnetização, uma vez que é menor do que 1. Por outro lado, a magnitude próxima de zero não coloca o composto $U_4Ru_7Ge_6$ à beira da instabilidade magnética. Já os cálculos de polarização por spin (SP), exibidos na Figura 3.25b, revelam polarizações finitas no composto: $M(U) = 0,58\mu_B$;

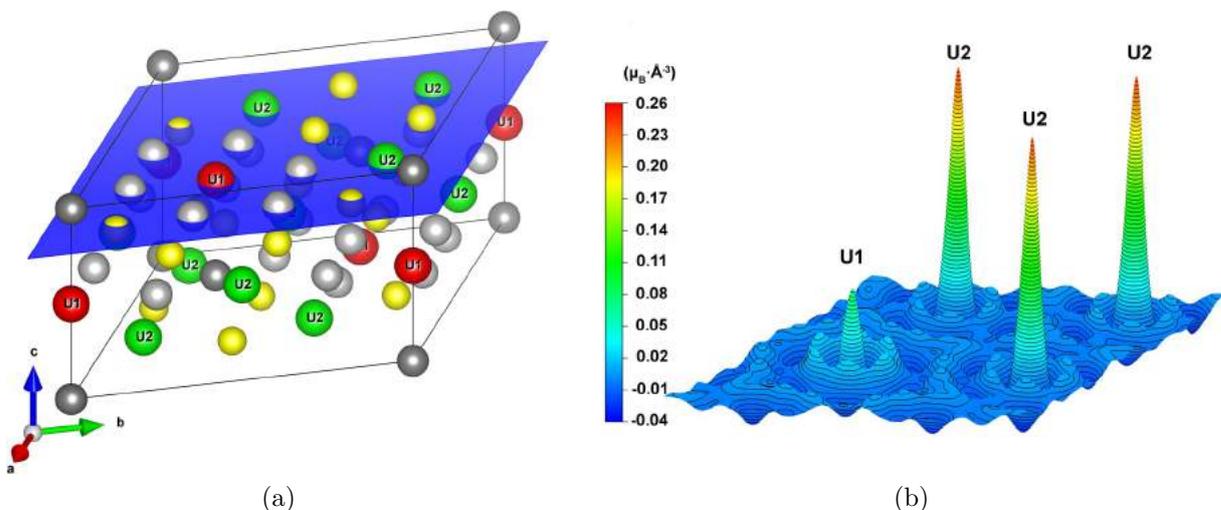


Figura 3.24 – (a) Seção indicada na representação de grupo de espaço $R\bar{3}m$ que é perpendicular ao eixo $[001]_{hex}$ e (b) mapa de densidade de magnetização pelo método de entropia máxima (MAXENT) medido em 9 T e a 1,9 K no material monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$. As linhas de contorno estão em $0,004\mu_B \text{ \AA}$. Figuras extraídas da Ref. [27].

$M(\text{Ru1}/\text{Ru2}) = 0,05/0,08\mu_B$ e $M(\text{Ge}) = 0,003\mu_B$. Conforme os autores, é graças à mistura quântica com os estados itinerantes com o urânio que muito menos polarização é transportada pelo rutênio em ambos os seus sítios, enquanto a maior é transportada pelo urânio e uma polarização desprezível é observada no germânio.

É interessante confrontar, mais uma vez, o material monocristalino do composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ produzido por Menovsky [28] e caracterizado por Mentink *et al.* [9] com o material monocristalino produzido e estudado por Vališka *et al.* [12,27]. Analisando o trabalho de Mentink *et al.* [9], vê-se que os autores não identificaram nos seus resultados de calor específico, de resistividade e de suscetibilidade *ac* quaisquer anomalias que apontassem uma reorientação dos momentos magnéticos da direção [001] para [111]; apenas a anomalia de ordenamento ferromagnético é visualizada. Os estudos no material policristalino do composto [8,11,13] também não observaram quaisquer anomalias relacionadas a uma transição de reorientação magnética. Isso era de se esperar, uma vez que a transição de reorientação é um efeito sutil e é provável que ocorra somente em materiais monocristalinos de desordem desprezível. Contudo, os valores do coeficiente do calor específico e da entropia magnética dos trabalhos de Mentink *et al.* [9] e de Vališka *et al.* [12] apontam uma evidência do caráter itinerante do ferromagnetismo do sistema $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ a baixa temperatura, embora os autores do primeiro não tenham crido nessa característica magnética do composto. No caso limite itinerante, em que os momentos locais desaparecem a temperatura de Curie, a entropia magnética é nula [163]. Quanto ao coeficiente eletrônico do calor específico, Vališka *et al.* [12] também argumentaram que outros intermetálicos baseados em urânio com elétrons *5f* itinerantes possuem valores elevados de γ entre 30 e 100 mJ/mol·K²·U, uma vez que esses valores revelam a presença dos estados *5f* no nível de Fermi, e que o início do ordenamento ferromagnético itinerante é, em geral, acompa-

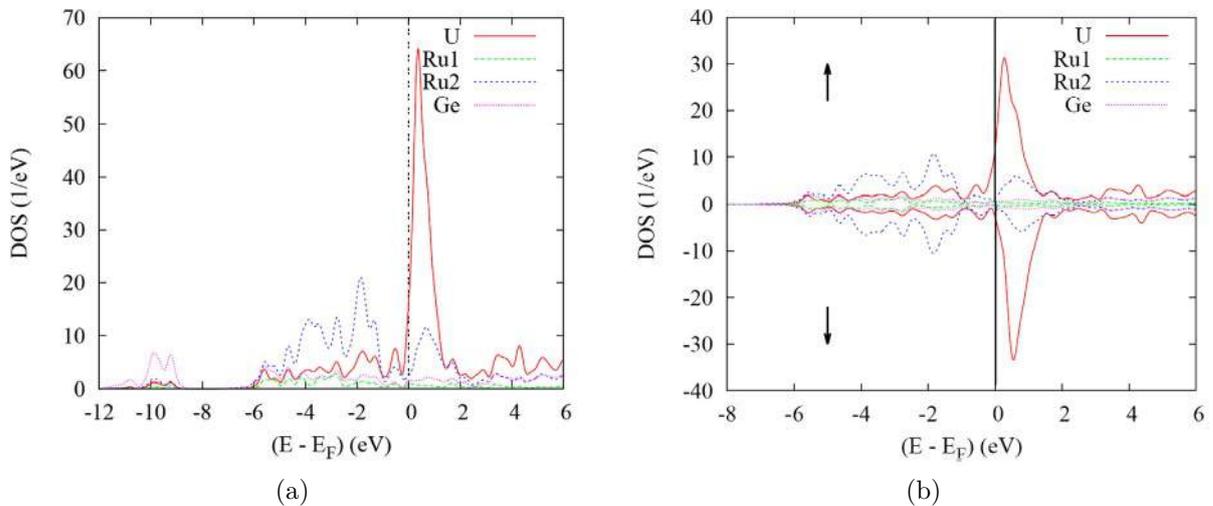


Figura 3.25 – (a) NSP PDOS não magnético e (b) sítio de polarização por spin (SP) e DOS projetado por spin para o sistema $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$. Reprodução da Ref. [14].

nhado por efeito espontâneo positivo do magnetovolume, cuja tendência foi mostrada em seus resultados de expansão térmica. Tais autores também enunciam que o magnetismo quase isotrópico do composto é consequência do caráter itinerante do momento magnético dos elétrons $5f$ do urânio e seus *loops* de histerese não saturaram até 14 T, isto é, apresentaram uma saturação pobre. Ademais, os resultados magnéticos de Lloret *et al.* [8], de Matar *et al.* [14] e aqueles sobre o QCP obtidos por Hidaka *et al.* [11] também apontam claramente para um caráter itinerante a baixa temperatura do fraco ferromagnetismo do composto $U_4Ru_7Ge_6$.

3.5 Conclusão

Diante do levantamento bibliográfico abordado acima, entende-se que o sistema $U_4Ru_7Ge_6$ é caracterizado, resumidamente, como um ferromagneto macio, mas com grande momento ordenado; com rede Kondo densa, de ordenamento ferromagnético de caráter itinerante a baixa temperatura de momentos de urânio fortemente reduzidos e de fraca anisotropia magnetocristalina. É interessante mostrar que esta última característica, uma exceção dentre os intermetálicos baseados em urânio, permite a excitação de mágnons a temperaturas muito baixas no composto $U_4Ru_7Ge_6$. Em seu trabalho, Mentink *et al.* [9] declararam que a origem do aparente aumento de $\gamma(T)$, abaixo da temperatura de Curie, permanecia, para os autores, ambígua, dado que a presença de contribuições de ondas de spin nessa região tornava a análise quantitativa difícil. A contribuição T^2 para a resistividade encontrada por Hidaka *et al.* [11] foi atribuída ao espalhamento elétron-elétron como em metais paramagnéticos fortemente correlacionados. No entanto, conforme dissertado na Subseção 2.4.4, é o espalhamento entre elétrons de condução e ondas de spin ferromagnéticas que produz uma contribuição T^2 para a resistividade elétrica em metais ferromagnéticos. O principal espalhamento em um metal ferromagnético de ordenamento de longo alcance, com bandas polarizadas e modos de spin sem *gap* é devido a essas excitações elementares. O espalhamento elétron-mágnon é a forma do espalhamento elétron-elétron no metal magneticamente ordenado.

Este trabalho de tese apresenta evidências de excitações de mágnons no composto $U_4Ru_7Ge_6$ e que parte substancial do termo T^2 na sua resistividade elétrica decorre do espalhamento elétron-mágnon. Ademais, o trabalho também comprova que são os modos de mágnons que exercem um notável papel nas propriedades termodinâmicas e de transporte a baixas temperaturas desse composto.

No capítulo a seguir, as técnicas e os procedimentos experimentais usados neste trabalho são discutidos em detalhes.

4 Técnicas de preparação e caracterização e procedimentos experimentais

4.1 Introdução

Este capítulo descreve todas as técnicas experimentais e os procedimentos para a produção e caracterização do composto $U_4Ru_7Ge_6$ adotados: produção da amostra em forno a arco, difração de raios X, análises microestrutural e metalográfica e medidas de resistividade elétrica a pressão ambiente e sob pressão hidrostática, resistividade elétrica sob campo eterno aplicado, magneto-resistência, calor específico e magnetização.

4.2 Produção da amostra, difração de raios X, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica e metalografia

A amostra foi preparada por fusão em forno a arco (método *arc-melting*) de seus constituintes metálicos de alta pureza¹ na proporção U:Ru:Ge = 1:2:2, sob atmosfera de argônio, sem tratamento térmico, com o objetivo de formar o composto URu_2Ge_2 . No entanto, tal composto ternário não foi formado. O difratograma de raios X em temperatura ambiente mostrou uma composição do $U_4Ru_7Ge_6$, além de fases espúrias, como está discutido em detalhes no Capítulo 5. A produção da amostra foi desenvolvida na Charles University, no grupo de Prof. Vladimír Sechovský, no período de 2009–2010².

Fazendo uso do *método do pó*, a difração de raios X foi realizada no LDRX – Laboratório Regional de Difração de Raios X, localizado no Instituto de Física da UFF – Universidade Federal Fluminense. O difratômetro usado, apresentado na Figura 4.1, foi o Bruker D8 Advance II, com detector LynxEye e filtro de Ni, fonte de Cu com radiações $K\alpha_1$, $\lambda = 0,1540598$ nm, e $K\alpha_2$, $\lambda = 0,15444565$ nm, onde a intensidade da radiação $K\alpha_2$, é metade da radiação $K\alpha_1$. Tal difratômetro usa como método de coleta de dados a bem conhecida *geometria de Bragg-Brentano* com arranjo Θ/Θ , ilustrada na Figura 4.2 [177]. A aquisição dos dados foi obtida com variação de 2Θ , desde 10° até 90° , incrementando $0,02^\circ$. Nesse ensaio, o pó muito fino foi distribuído uniformemente sobre o porta-amostra e compactado, usando uma lâmina de vidro, espalhando-se por um diâmetro em torno de 0,6 cm. A altura máxima do pó compactado foi igual à profundidade (rasa) da cavidade de 0,6 cm de diâmetro do porta-amostra.

¹ Foi usado o urânio metálico puro, ou seja, o α -U.

² Nesse período, diversos intermetálicos baseados em urânio foram produzidos pelo nosso grupo nas instalações em Praga.



Figura 4.1 – Difratorômetro Bruker D8 Advance II, do LDRX –Laboratório Regional de Difração de Raios X, Instituto de Física da UFF– Universidade Federal Fluminense.

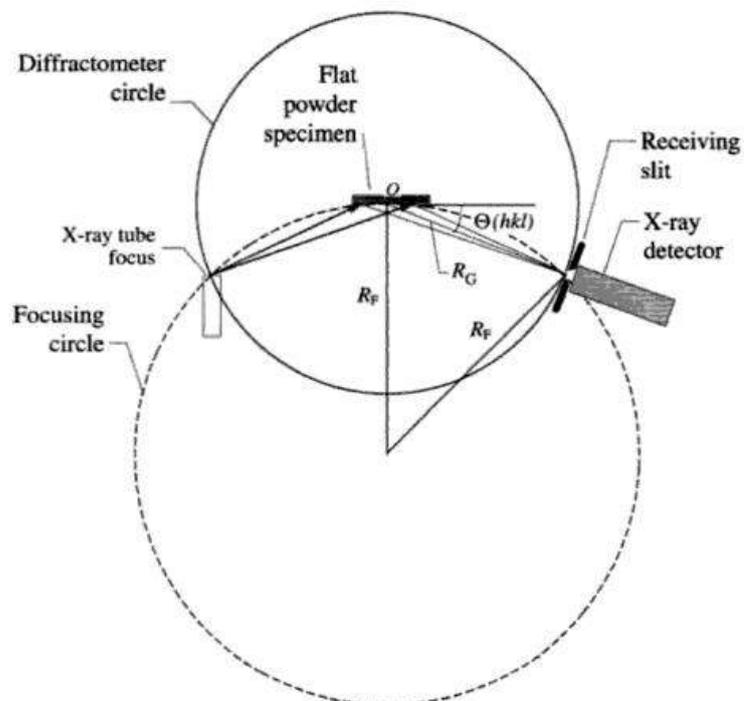


Figura 4.2 – Esquema geométrico do método Bragg-Brentano para medidas de difração em pó de raios X . R_G é o raio do círculo do difratômetro e R_F é raio do círculo de focagem, que contém o foco dos raios X e a fenda receptora do detector. Figura esquemática reproduzida da Ref. [177].



Figura 4.3 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) analítico de baixo vácuo JEOL, modelo JSM-6490LV, do LabNano – Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia, CBPF.

Para identificar todas as fases da amostra, bem como as suas proporções, o refinamento dos parâmetros envolvidos foi feito pelo *método de Rietveld*³ [178], implementado no conjunto de programas FullProf⁴ [179]. Esse programa confronta o difratograma obtido com os dados das fichas CIF (*Crystallographic Information File*) do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Para ajustar a forma dos picos do difratograma, a função de perfil usada foi a *função pseudo-Voigt*⁵. A análise da célula unitária foi efetuada no *software* Diamond⁶, versão 4.0.

Para comprovar que não houve perdas estequiométricas durante o processo de produção da amostra, uma análise por EDS⁷ (*Energy Dispersive Spectrometry*) foi realizada. O sistema desse espectrômetro de raios X é acoplado ao microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6490LV, do LabNano – Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia, CBPF, mostrado na Figura 4.3. Nesse ensaio, o equipamento foi operado a 20 kV e foram usados elétrons secundários⁸ para a obtenção dos fótons com energias

³ Ver Apêndice B.

⁴ O programa FullProf é livre e disponibilizado na Internet no portal do Instituto Laue-Langevin (ILL): <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>

⁵ Ver Apêndice B.

⁶ O programa Diamond é livre e disponibilizado na Internet no portal da Crystal Impact: <http://www.crystalimpact.com/diamond/download.htm>

⁷ O EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) é o espectrômetro de raios X por dispersão de energia que permite uma microanálise qualitativa e semiquantitativa dos elementos constituintes em regiões da amostra. Para mais detalhes, é sugerido consultar a Ref. [180].

⁸ Elétrons secundários são aqueles que resultam da interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra, sendo formados pela excitação de elétrons fracamente ligados aos átomos e possuem uma energia menor que 50 eV. Os elétrons secundários fornecem imagem de alta resolução da topografia da superfície da amostra.

correspondentes ao espectro de raios X. Foram analisados o pó usado na obtenção do difratograma de raios X e diferentes pedaços da amostra, escolhidos aleatoriamente. A análise foi efetuada pontualmente em variadas regiões desses pedaços e nos diversos grãos do pó usado no difratograma.

Uma análise metalográfica também foi realizada com o propósito de visualizar as fases e obter a fração volumétrica de cada uma delas com base na topologia da superfície da amostra. Para esse ensaio, a amostra sofreu um processo de polimento seguido de um ataque químico com solução metalográfica reveladora, realizados no LPMA - Laboratório de Preparação de Materiais Avançados, do CBPF, com o objetivo de revelar as microestruturas em sua superfície. O processo de polimento foi executado na politriz Arotec, modelo AROPOL-E, em rotações entre 50 a 100 rpm, apenas com giro horário, e consistiu nas seguintes etapas^{9,10}:

1. Lixamento a úmido usando lixas de granulometrias 800, 1000, 1200 e 1500, em seqüência;
2. polimento a úmido com pastas abrasivas de diamante, marca Buhler, de granulometrias 6, 3 e 1 μm , em seqüência¹¹.

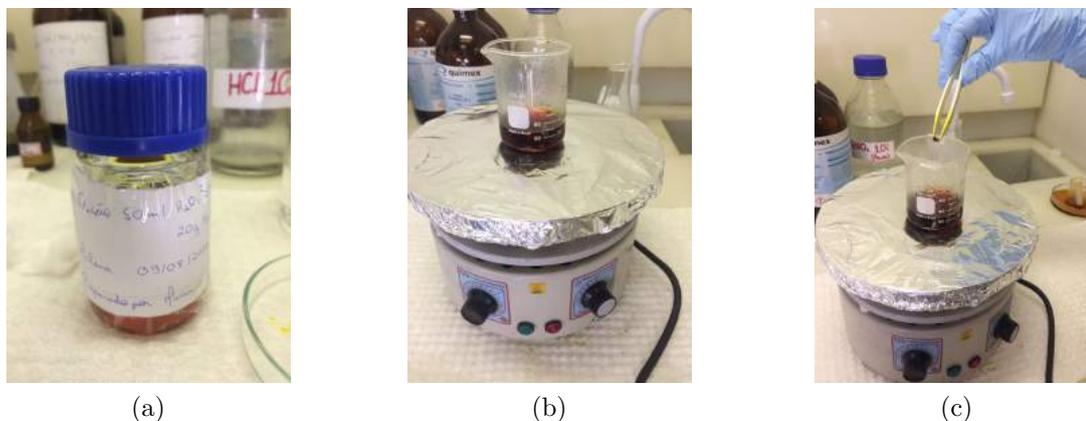


Figura 4.4 – (a) Solução metalográfica reveladora a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50% (20 g de FeCl_3 /50 mL de HCl /50 mL de H_2O) preparada para o ataque químico da amostra com o objetivo de revelar grãos de germânio. (b) Amostra mergulhada na solução em ebulição por cerca de três minutos. (c) Amostra retirada da solução após três minutos de ataque químico.

⁹ Como a amostra era muito pequena, obteve-se pelo embutimento a frio com resina acrílica em pó, marca Arotec. A preparação da solução consiste da mistura, na proporção 2:1, da resina acrílica em pó e do seu catalisador (líquido auto-polimerizante). Após o processo de polimento, o desembutimento foi feito mergulhando a amostra+resina em acetona durante algumas horas.

¹⁰ O tempo de execução de cada etapa foi variado, a depender da situação da superfície da amostra trabalhada, sendo esta analisada em um microscópio ótico durante todo o processo.

¹¹ Os polimentos com as pastas de diamante de 6 e 3 μm foram executados em panos de poliéster, enquanto com a pasta de diamante de 1 μm foi efetuado em pano de veludo.

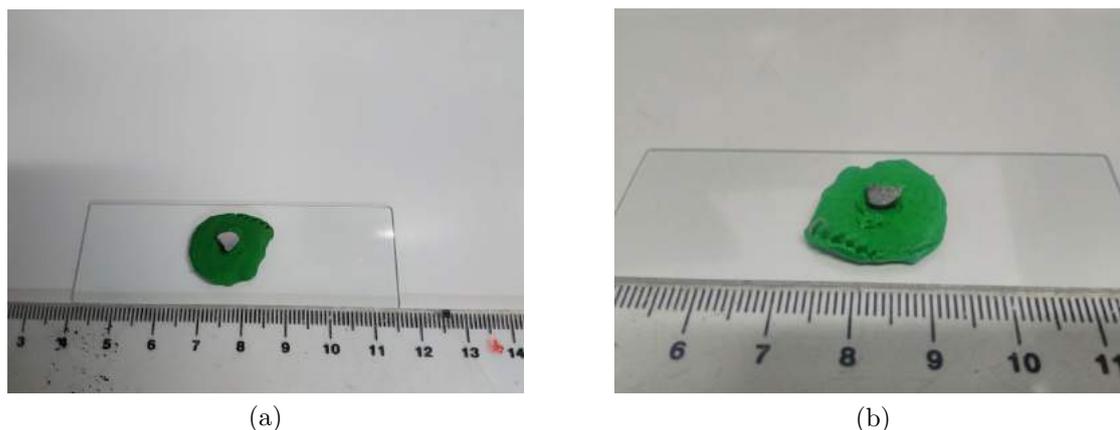


Figura 4.5 – Peça da amostra de $U:Ru:Ge = 1:2:2$ usado para as análises microestrutural no MEV-FEG e metalográfica no microscópio ótico (a) antes e (b) depois do ataque químico em solução metalográfica reveladora: 50 mL de H_2O , 50 mL de HCl e 20 g de $FeCl_3$. Em (a), observa-se o resultado final do processo de polimento. Após o ataque químico, a amostra, que antes era brilhante e de cor prateada, apresentou um aspecto opaco e escurecido.

Após obter uma superfície satisfatoriamente polida, a amostra sofreu ataque químico, mergulhando-a por cerca de três minutos em solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50% (20 g de $FeCl_3/50$ mL de $HCl/50$ mL de H_2O) sob condição de ebulição¹² [181]. Esse processo é ilustrado na Figura 4.4, enquanto a Figura 4.5 exibe o aspecto da amostra antes e depois do ataque químico. Posteriormente a todo o processo de preparação para o ensaio, a amostra foi lavada rapidamente na acetona, sem necessidade de ultrassom e seca com ar (usando um pincete vazio). Tal análise metalográfica foi realizada tanto antes quanto depois do ataque químico, sendo executada no microscópio ótico metalográfico universal¹³ trinocular, marca Zeiss, modelo Axioplan, apresentada na Figura 4.6. Foram usados lentes objetivas de 10x/0,30 Pol, 20x/0,50 Pol, 50x/0,80 Pol e 100x/0,90 Pol¹⁴, ocular de 10x/25 mm, filtros de luz negro e azul e filtro da ocular¹⁵. O dispositivo fotográfico usado foi uma câmera Canon, acoplada ao microscópio por adaptadores específicos. A amostra foi acomodada em uma massa modelar presa a uma lâmina de microscópio sem a utilização de uma prensa¹⁶, como mostra a Figura 4.5. Dessa forma, a superfície da amostra ficou paralela às lentes das objetivas, conforme exibe a Figura 4.7, mas sem um alinhamento preciso. Apenas a superfície polida foi analisada.

¹² A solução preparada revela grãos de germânio em amostras de compostos e ligas desse elemento. Não foi possível preparar soluções que revelassem grãos de urânio e rutênio, porque (i) não foram encontradas na literatura soluções reveladoras de microestruturas para ligas de urânio tampouco para aquelas de U-Ru-Ge ou U-Ru ou, ainda, U-Ge; (ii) apesar da Ref. [181] reportar soluções reveladoras para ligas de rutênio, sua preparação era inviável, devido ao modo de preparo.

¹³ Microscópio de luz transmitida (MOLT) e refletida (MOLR) e fluorescência de luz incidente.

¹⁴ Magnitude/abertura da objetiva.

¹⁵ Os filtros foram usados para proporcionar um contraste de cores, o que aumenta a sensibilidade de informação obtida da superfície da amostra somada ao ataque químico. Os filtros coloridos efetuam esse contraste com base na interferência dos raios refletidos.

¹⁶ Pequeno dispositivo empregado para alinhar amostras com o uso de uma massa plástica, a fim de deixá-las bem focada em todo o campo de visualização. O mau foco em alguma região do campo de visualização compromete os cálculos de fração volumétrica.



Figura 4.6 – Microscópio óptico metalográfico universal trinocular, marca Zeiss, modelo Axioplan.

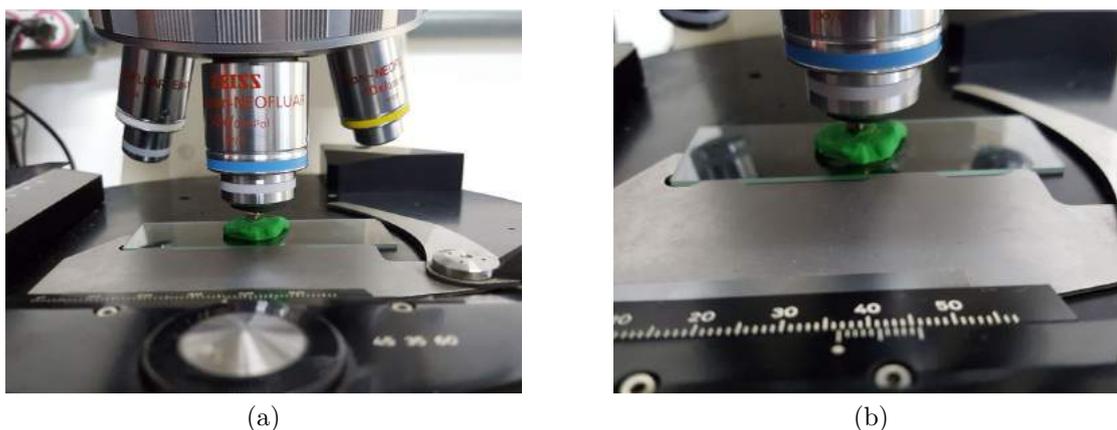


Figura 4.7 – Pedaco da amostra de $U:Ru:Ge = 1:2:2$ durante a análise metalográfica no microscópio óptico universal de luz transmitida (a) antes e (b) depois do ataque químico em solução metalográfica reveladora: 50 mL de H_2O , 50 mL de HCl e 20 g de $FeCl_3$. Aqui, observa-se que a amostra foi bem acomodada na massa de modelar e rente às objetivas, apesar da incerteza do alinhamento.

Outra análise microestrutural por EDS foi efetuada no pedaco da amostra que sofreu o ataque químico em solução metalográfica reveladora a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50%, para identificar as fases, utilizando recursos de processamento de imagens para mapeamento de cada um dos elementos constituintes na superfície do material. Tal ensaio microestrutural foi executado no microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) com sistema EDS acoplado, marca JEOL, modelo JSM-7100F, do LabNano – Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia, CBPF, mostrado na Figura 4.8. Para obtenção do EDS, o equipamento foi operado a 20 kV e elétrons



Figura 4.8 – Microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) de alta resolução JEOL, modelo JSM-7100F, do LabNano – Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia, CBPF.

retroespalhados¹⁷ foram usados para se obter um melhor contraste nas micrografias. Novamente, apenas a superfície polida da amostra foi analisada.

4.3 Calor específico

Medidas de calor específico em campo magnético nulo e sob campo magnético externo aplicado a pressão ambiente foram realizadas para caracterizar as propriedades termodinâmicas da amostra. Tais aferições foram executadas no PPMS Dynacool, da Quantum Design, pertencente ao laboratório do grupo, apresentado na Figura 4.9 [182]. A temperatura de base do equipamento é igual a 1,8 K e é capaz de gerar campos magnéticos de até 9 T. A técnica de medição de calor específico adotada por tal equipamento é o *método de relaxação térmica* [183].

A metodologia em medir o calor específico à pressão constante em função da temperatura consiste basicamente em fornecer uma quantidade de calor a uma determinada massa de amostra e registrar a sua resposta térmica, obtendo, assim, a capacidade calorífica do material. No caso do método de relaxação térmica, um pulso de calor em potência

¹⁷ Os elétrons retroespalhados são aqueles que sofreram espalhamento elástico e, por essa razão, são de alta energia, cujo valor varia entre 50 eV e a energia dos elétrons primários. Os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição, cujo mecanismo de contraste é refletir o valor médio do número atômico do material.



Figura 4.9 – PPMS Dynacool, Quantum Design. Fotografia reproduzida da Ref. [185].

constante durante um intervalo de tempo fixo é aplicado a uma condutância térmica que está em contato com a amostra, seguido por um período de resfriamento de igual intervalo de tempo [184]. O método, portanto, é uma técnica não adiabática e baseia-se na relaxação interna da amostra. O diagrama esquemático do seu calorímetro é apresentado na Figura 4.10. A capacidade calorífica é obtida resolvendo a seguinte equação para o período de aquecimento e para o período de resfriamento:

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = P(t) - \kappa_w(T - T_b) \quad (4.1)$$

sendo:

- C_{total} a capacidade calorífica total da amostra e da plataforma;
- $P(t)$ a potência aplicada¹⁸;
- κ_w a condutância térmica do fio que liga o banho térmico à plataforma;
- T_b a temperatura do banho;

encontrando, como solução, funções exponenciais com constante de relaxação τ , dada por: $\tau = C_{total}/\kappa$. As principais vantagens do método de relaxação são permitir o uso de amostras muito pequenas, mas com boa condutividade térmica, e ter maior sensibilidade a pequenas variações no calor específico. Valores de massa da amostra adequados para bom desempenho do método no Dynacool devem estar entre 1 e 200 mg [184].

¹⁸ $P(t)$ tem magnitude P_0 durante o período de aquecimento e é igual a zero durante o período de resfriamento [184].

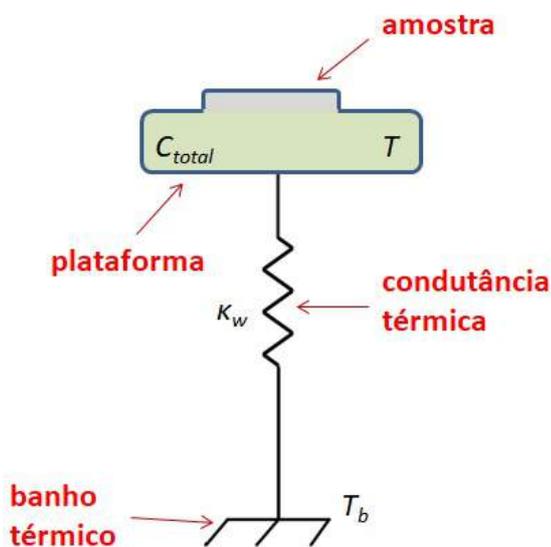


Figura 4.10 – Diagrama esquemático do calorímetro do método de relaxação térmica com a amostra. Verifica-se que a capacidade calorífica total, C_{total} , envolve as capacidades caloríficas da amostra e da plataforma. O banho térmico corresponde ao corpo do calorímetro. Desenho esquemático baseado no diagrama da Ref. [183].

O calorímetro da Quantum Design, projetado pelo método de relaxação térmica, é o próprio porta-amostra (também denominado *puck*), apresentado na Figura 4.11. A plataforma é constituída de safira e, nela, estão acoplados quatro fios condutores de Au-Pd, um termômetro Cernox e um aquecedor.

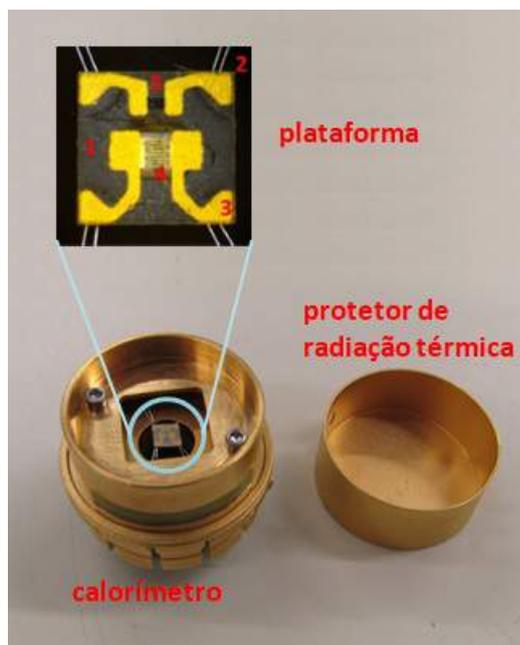


Figura 4.11 – Calorímetro da Quantum Design projetada conforme o método de relaxação térmica, também denominado *puck*. No detalhe, a plataforma que acomoda a amostra: 1. plataforma de safira, 2. fios condutores de Au-Pd, 3. contatos de ouro, 4. termômetro Cernox, 5. aquecedor (*heater*). A foto também mostra o protetor de radiação térmica.

O processo de montagem da amostra no *puck*, apresentado na Figura 4.12, é feito com o auxílio de uma estação de trabalho, em razão da fragilidade do calorímetro. A amostra é acoplada termicamente à plataforma com o uso da graxa de vácuo Apiezon N¹⁹, conforme o diagrama da Figura 4.12c. Para a medida, um pedaço da amostra, de 2,24 mg, foi usado²⁰. A medida foi realizada sob diferentes valores de campo magnético: 0, 0,02, 0,06, 0,10 T e de 1 a 7 T, desde 2 a 15 K. Com campo magnético nulo, uma medida de 15 a 300 K também foi realizada. O *puck* foi calibrado para cada valor de campo magnético aplicado, assim como a *addenda*²¹ do conjunto *puck* + graxa de vácuo Apiezon N. Isso é necessário, visto que todos os materiais que compõem o *puck* e a própria graxa contribuem para a capacidade calorífica total.

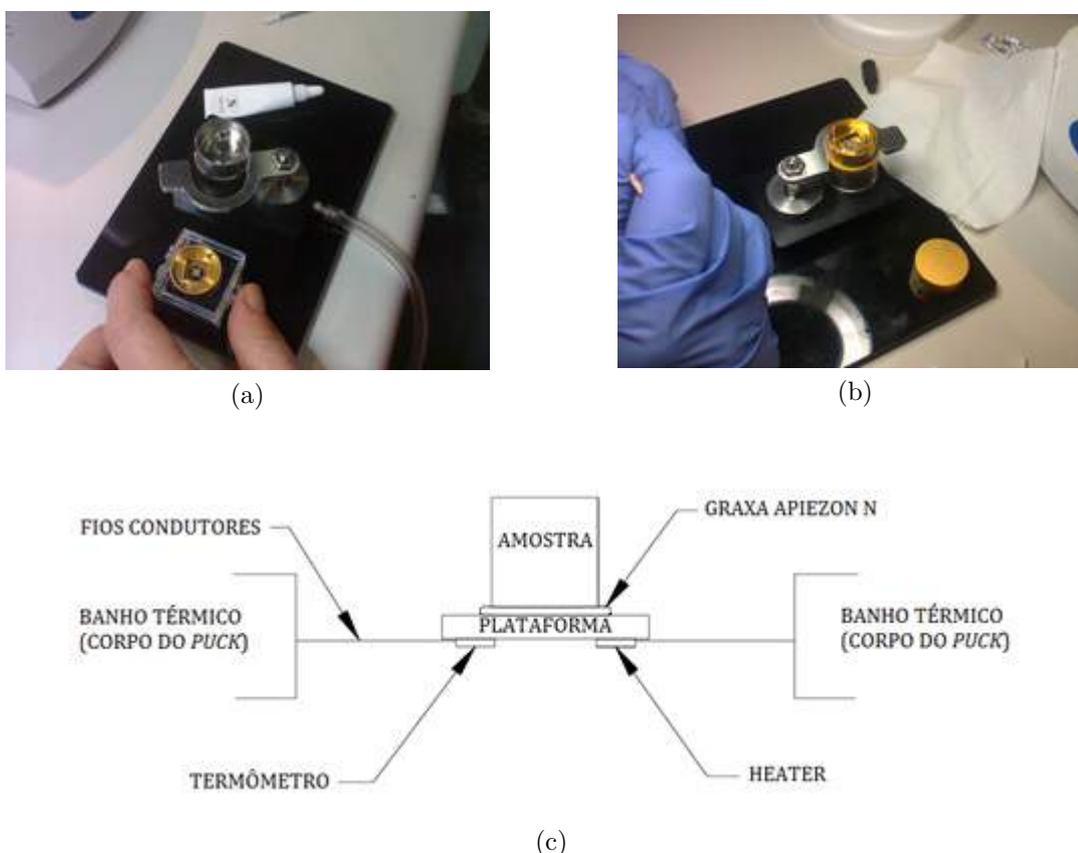


Figura 4.12 – Preparação para as medidas de calor específico à pressão constante em função da temperatura: (a) visualização do *puck*, da graxa de vácuo Apiezon N e da estação de montagem da amostra; (b) preparação para as medidas da *addenda* do conjunto *puck* + graxa de vácuo Apiezon N. Em (c), observa-se a disposição da amostra montada no *puck* (Figura extraída e adaptada da Ref. [184].).

¹⁹ A graxa Apiezon N acompanha o *kit* de capacidade calorífica da Quantum Design.

²⁰ A pesagem da amostra foi realizada numa balança analítica de alta precisão (de 6 dígitos), marca Mettler Toledo, modelo XS205 Dual Range, do LPMA - Laboratório de Preparação de Materiais Avançados, do CBPF.

²¹ *Addenda* é o termo usado para a medida prévia de calor específico à pressão constante em função da temperatura do porta-amostra (*puck*) com a graxa de vácuo Apiezon N. Esse calor específico medido é subtraído dos valores do calor específico total, obtendo, assim, os valores reais do calor específico da amostra.

4.4 Magnetização e suscetibilidade magnética

A caracterização magnética realizada envolveu a aplicação de campo magnético externo em modos *dc* e *ac*. Em todos os sistemas de medidas das propriedades magnéticas, as bobinas supercondutoras, imersas nos respectivos criostatos, são alimentadas por uma tensão, cujo valor é proporcional à corrente aplicada, que, por sua vez, é proporcional ao campo magnético gerado.

Diversas técnicas são utilizadas para as medidas de magnetização *dc*, sendo o *método de amostra vibrante* [186] a mais usada. Conforme ilustra a Figura 4.13, tal técnica permite que a amostra, magnetizada pelo campo magnético *dc* aplicado, vibre em uma determinada frequência, o que gera uma tensão alternada induzida nas bobinas de detecção de sinal, que é proporcional ao momento magnético da amostra. É esse o método adotado pelo PPMS Dynacool, da Quantum Design - mostrado na Figura 4.14 [187] com o módulo VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) -, onde tais medidas foram realizadas. As medidas de magnetização *dc* envolvidas foram ZFC, FC e *Mvs.H*. Enquanto as duas primeiras foram realizadas de 2 a 300 K sob um campo magnético *dc* de 100 Oe, a terceira foi efetuada de -5 a 5 T para diferentes valores de temperatura.

Por sua vez, a medida de magnetização *ac* envolveu a susceptibilidade dinâmica em função da temperatura. A medida de susceptibilidade *ac* consiste de uma solenóide primária, que produz um pequeno campo alternado adicionado ao grande campo *dc* aplicado pelo magneto supercondutor, para excitar a amostra, e de bobinas secundárias de detecção e compensadora, para captar o sinal-resposta induzido. A resposta magnética é

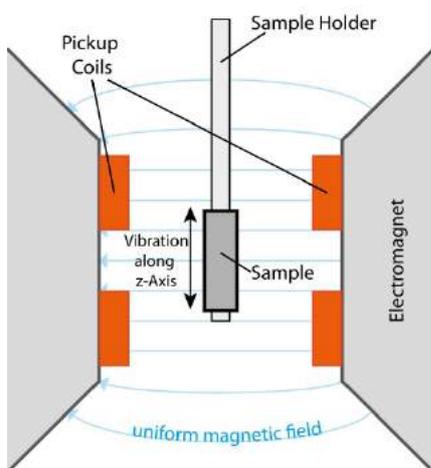


Figura 4.13 – Diagrama esquemático do método de amostra vibrante. Figura reproduzida da Ref. [188].



Figura 4.14 – PPMS Dynacool, Quantum Design, com módulo VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Fotografia reproduzida da Ref. [187].

obtida, portanto, usando a definição da suscetibilidade:

$$\chi = \lim_{H_{ac} \rightarrow 0} \frac{dM}{dH_{ac}}, \quad (4.2)$$

onde M é a magnetização e H_{ac} é o campo magnético alternado aplicado. Em altas frequências, surge uma defasagem entre o campo magnético ac aplicado e a susceptibilidade magnética correspondente, devido a efeitos dinâmicos e dissipativos na própria amostra. Tal defasagem leva a duas componentes do sinal da suscetibilidade ac :

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad (4.3)$$

onde a componente em fase χ' corresponde ao coeficiente angular da curva de magnetização $M(H)$ e a componente fora de fase, em $\pi/2$, χ'' indica efeitos dissipativos da amostra. Diante dessa explanação, os parâmetros adotados foram $H_{ac} = 10$ Oe e $H_{dc} = 500$ Oe para dois valores de frequências: 3 e 5 kHz, em função da temperatura, desde 2 até 300 K. Para a medida, uma amostra de 4,14 mg foi usada²². Esses ensaios foram realizados no PPMS-ACMS, da Quantum Design, que pertence ao Laboratório de Magnetometria (MAG), da Infraestrutura de Pesquisa Multiusuária para Materiais Avançados (MATMULT), do CBPF.

4.5 Resistividade elétrica e magnetorresistência

4.5.1 Resistividade elétrica em condições extremas

Os sistemas de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura dos laboratórios do grupo utilizam o método de 4-pontas convencional. Para as medidas em pressão ambiente e sob pressão hidrostática, a campo nulo, o sistema criogênico adotado foi o ADR (*Adiabatic Demagnetisation Refrigerator*)²³, mostrado na Figura 4.15, que consiste de um *dewar* de cerca 170 litros e que faz uso apenas de hélio líquido no seu processo de resfriamento, cujo valor de temperatura de base alcança 50 mK. A instrumentação eletrônica para a aquisição de dados é constituída por um computador, um controlador de temperatura PID com ponte de resistência ac , da Lake Shore, modelo 370, todos interligados via GPIB (*General Purpose Interface Bus*). Cada canal de medida é conectado a uma ponte resistiva Lake Shore 370. Uma fonte de alta corrente é conectada ao material paramagnético do *dewar*, para gerar o campo magnético. O software de aquisição de dados foi desenvolvido no LabView, versão 2011, da National Instruments.

²² A pesagem da amostra foi realizada numa balança analítica de alta precisão (de 6 dígitos), marca Mettler Toledo, modelo XS205 Dual Range, do LPMA - Laboratório de Preparação de Materiais Avançados, do CBPF.

²³ Ver Apêndice C.



Figura 4.15 – Sistema de medida ADR (*Adiabatic Demagnetisation Refrigerator*), do Laboratório de Resistividade, que alcança temperaturas até 50 mK, onde medidas de resistividade em pressão ambiente e sob pressão hidrostáticas foram realizadas.

A pressão ambiente, foram realizadas medidas de resistividade elétrica entre 50 mK a 10 K em diversos pedaços da amostra. Para isso, um porta-amostra de cobre especialmente para o ADR foi confeccionado pela Oficina Mecânica do CBPF, apresentado na Figura 4.16. O porta-amostra produzido tem capacidade para medir até quatro amostras simultaneamente. Para os contatos elétricos, foram usadas barras de placa de circuito impresso com pequenas trilhas que foram fixadas no porta-amostra com o uso de uma cola adesiva epoxi. O isolamento térmico entre as amostras e o porta-amostra foi feito com papel para cigarro, todos fixados por um verniz criogênico.



Figura 4.16 – Porta-amostra do ADR para medidas em pressão ambiente: (a) Disposição de três pedaços da amostra instalados; (b) detalhe de um dos pedaços da amostra.

Para medidas com aplicação de pressão, foi utilizado um tipo de célula de pressão hidrostática, chamada “clamp”, que é não magnética e atinge pressões de até 25 kbar, aproximadamente. Tal célula faz uso da mistura, na proporção 1:1, do Fluorinert FC-70 e do Fluorinert FC-77, ambos da 3M, obtendo um fluido inerte com boas propriedades hidrostáticas dentro da faixa de pressão trabalhada. Dessa forma, o procedimento adotado para tais medidas de resistividade foi por meio de transmissão de pressão.

A Figura 4.17 apresenta as partes da célula usada para as medidas de resistividade em função da temperatura sob pressão hidrostática, enquanto a Figura 4.18 mostra o processo de sua montagem. O corpo principal da célula e os parafusos – que fecham esse corpo principal – são confeccionados com CuBe por possuir alta dureza. O núcleo do corpo principal é constituído por MP35N – liga à base de níquel-cobalto, não magnético, de alta dureza e tenacidade. É dentro desse núcleo que o conjunto do porta-amostra (Figura 4.18g) é introduzido, pelo lado do corpo principal exibido na Figura 4.17c, bem como o copo de teflon com o fluido inerte, que é inserido pelo outro lado do corpo principal (Figura 4.17d). A Figura 4.19 traz ilustrações da célula de pressão: Uma melhor compreensão da montagem da célula de pressão pode ser vista no desenho esquemático da Figura 4.19a, enquanto a Figura 4.19c mostra um desenho do interior da célula. No porta-amostra, são, ainda, instalados dois manômetros resistivos:

- manganina ($\sim 27,5 \Omega$, medido usando o método de 2-pontas), que é usada para monitorar a pressão dentro da célula em temperatura ambiente;
- fita de chumbo de alta pureza, para monitorar a pressão dentro da célula a baixas temperaturas.

Esses manômetros são vistos na Figura 4.18b e na Figura 4.18h, na devida ordem. O procedimento de aplicação da pressão hidrostática adotado foi realizado como segue abaixo.

1. Usando o método de 4-fios de Kelvin, o valor da resistência do manômetro de manganina é medido em pressão ambiente (pressão zero).
2. A tabela pressão *vs.* resistência da manganina é construída, fazendo uso da equação $R = (2,5P \cdot 10^{-3} + 1)R_0$, onde R_0 e R são as resistências em pressão zero e em pressão não nula, respectivamente [190].
3. Após a instalação da amostra dentro da célula, a pressão é variada e monitorada *in situ* a temperatura ambiente, usando o manômetro resistivo de manganina, com o auxílio de uma prensa hidráulica (Figura 4.20) e de um multímetro no modo 4-fios.
4. Após atingir a pressão desejada, a célula está pronta para ser levada ao sistema de medidas. Os valores das resistências das amostras e da fita de chumbo são obtidas com a ponte resistiva *ac* Lake Shore, modelo 370.



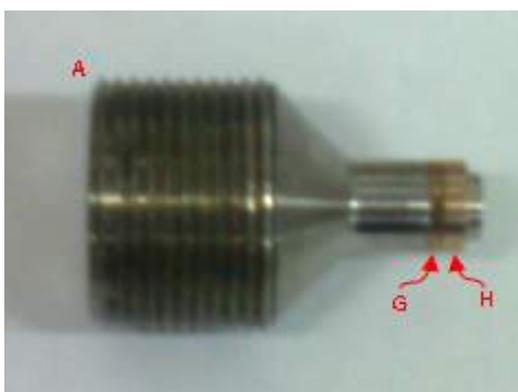
Figura 4.17 – Célula de pressão tipo “clamp” de 25 kBar: (a) Célula montada: 1 e 2 são os parafusos que fecham o corpo principal 3; (b) célula desmontada: parafusos e corpo principal; (c) e (d) detalhes do interior do corpo central; (e) e (f) detalhes dos parafusos: vê-se o detalhe da pastilha móvel de MP35N no parafuso 1 que é usada para aplicar pressão dentro da célula.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

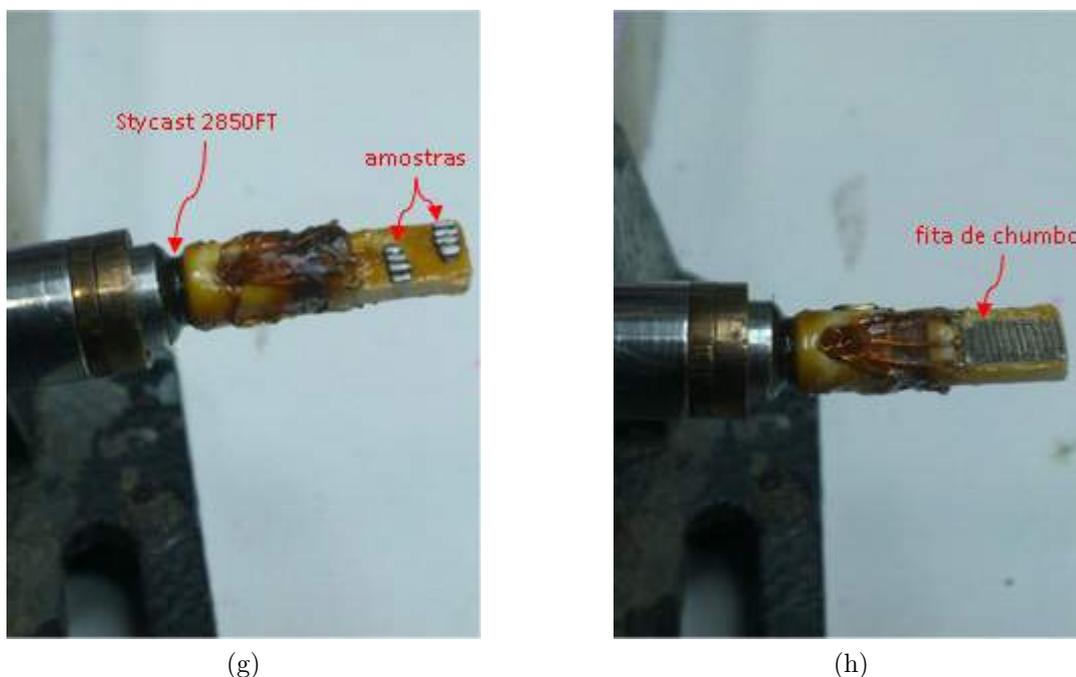


Figura 4.18 – Peças e ferramentas usadas para a montagem da célula de pressão tipo “clamp” de 25 kbar: (a) A: rolha-suporte para o porta-amostra, feita de MP35N; B e C: pistões de carbeto de tungstênio (WC), onde o primeiro é usado como um instrumento para aplicar pressão na prensa hidráulica e o segundo é montado dentro da célula para, também, aplicar pressão; D: anel de CuBe que é encaixado na parte inferior do copo de teflon e que serve para dar apoio ao pistão C (Esse anel possui uma angulação em um dos lados, para um melhor encaixe no copo de teflon.); E: copo de teflon; F: instrumento usado para colocar o copo de teflon e anel D dentro do corpo principal da célula; (b) porta-amostra, mostrando a manganina usada como manômetro em temperatura ambiente (No detalhe esquerdo, a montagem do processo de enrolamento do fio de manganina no porta-amostra. Já o detalhe direito mostra um desenho em cavaleira do porta-amostra sem a manganina.); (c) e (d) detalhes da rolha-suporte para o porta-amostra, mostrando os anéis de CuBe, G e H, usados para vedar o copo de teflon (O anel H possui uma angulação no lado voltado para a extremidade da rolha-suporte com a finalidade de fechar o copo de teflon, para evitar vazamento do fluido inerte. O orifício mostrado em (d) é destinado à passagem dos fios elétricos.); (e) rolha-suporte mostrando os fios elétricos e a vedação do orifício por Stycast 2850FT (No detalhe, a montagem do porta-amostra na rolha-suporte.); (f) rolha-suporte A com porta-amostra montado (O porta-amostra se encontra dentro do copo de teflon E.); (g) porta-amostra preso à rolha-suporte, mostrando as amostras para medição da resistividade sob pressão; (h) detalhe para mostrar a instalação da fita de chumbo de alta pureza, usado como manômetro a baixas temperaturas.

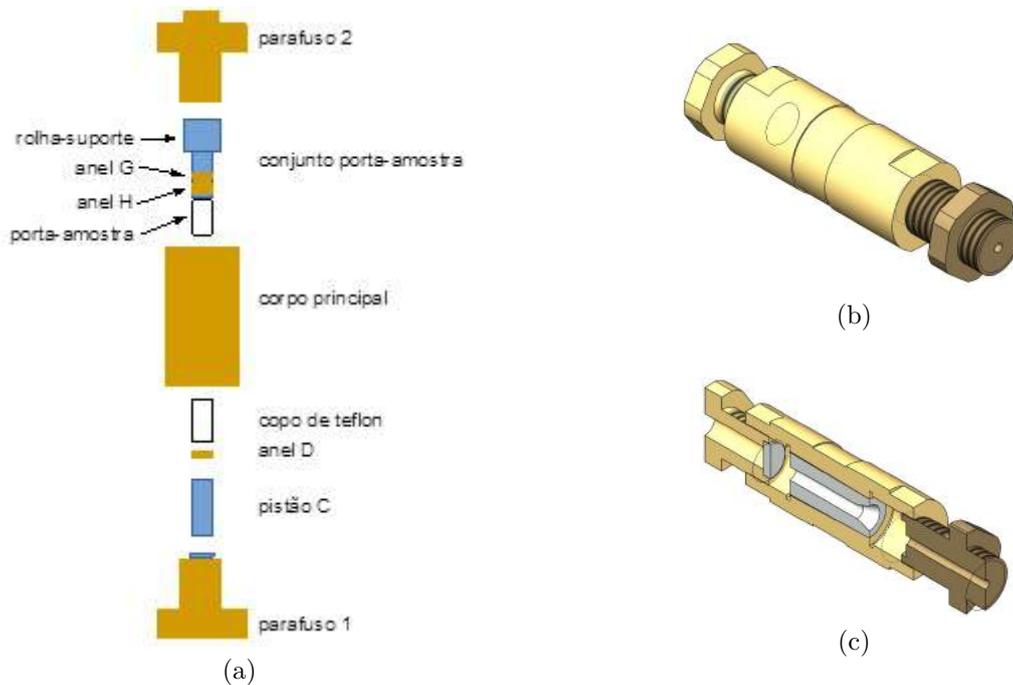


Figura 4.19 – (a) Diagrama esquemático da montagem da célula de pressão tipo “clamp” de 25 kBar. Observe que o pistão B da Figura 4.12a não faz parte da célula; é, apenas, um instrumento usado para aplicação de pressão na prensa hidráulica, sendo encaixado no orifício do parafuso 1, mostrado na Figura 4.11b. (b) Perspectiva isométrica da célula montada. (c) Perspectiva isométrica do corte longitudinal da célula montada em (b), mostrando seu interior. Observe que a região prateada é o material em MP35N, onde o copo de teflon com o fluido inerte fica acomodado.



Figura 4.20 – Prensa hidráulica usada para aplicar pressão na célula.

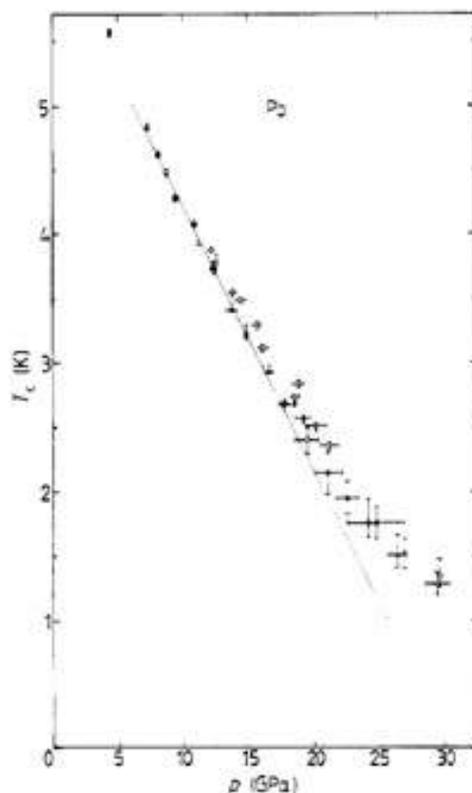


Figura 4.21 – Comportamento da temperatura crítica de transição supercondutora, T_c , do chumbo em função da pressão aplicada [189]. A linha sólida é o ajuste polinomial dos dados experimentais: $T_c = 7,2 - 0,03472P + 0,00005P^2$.

O monitoramento da pressão em baixas temperaturas é feito tomando como base a região de transição da fase supercondutora, T_c , do chumbo durante as medidas de resistividade em função da temperatura. Com a obtenção de T_c , o valor da pressão identificado fazendo uso do gráfico da Figura 4.21, cujo ajuste em baixas pressões, mostrado pela linha sólida, é dado pela equação $T_c = 7,2 - 0,03472P + 0,00005P^2$ na qual T_c é a temperatura crítica supercondutora do chumbo e P é o valor da pressão em baixa temperatura obtida [189].

4.5.2 Resistividade elétrica sob campo magnético e magnetorresistência

As medidas de resistividade elétrica sob campo magnético externo e de magnetorresistência foram realizadas no PPMS Dynacool, da Quantum Design, mostrado na Figura 4.9 [185]. As resistividades sob campo magnético externo foram medidas de 1,8 a 30 K sob campos de 0 a 9 T, enquanto os gráficos de magnetorresistência foram obtidos de 0 a 9 T em diferentes temperaturas: 1,8, 2,5, 4, 5, 6,5, 7, 8, 9, 10, 15, 20 e 30 K. Em ambas as medidas, o campo magnético aplicado está na direção perpendicular às amostras, como ilustrado na Figura 4.22 [191]. Para esse fim, as amostras foram instaladas no porta-amostra (denominado *puck*) de resistividade *ac* tradicional do equipamento, apresentado

na Figura 4.23 [182]. Novamente, o papel para cigarro foi usado para o isolamento elétrico entre elas e a base de cobre do *puck*, todos fixados com verniz criogênico, e o arranjo dos contatos elétricos obedeceu ao método de 4-pontas.

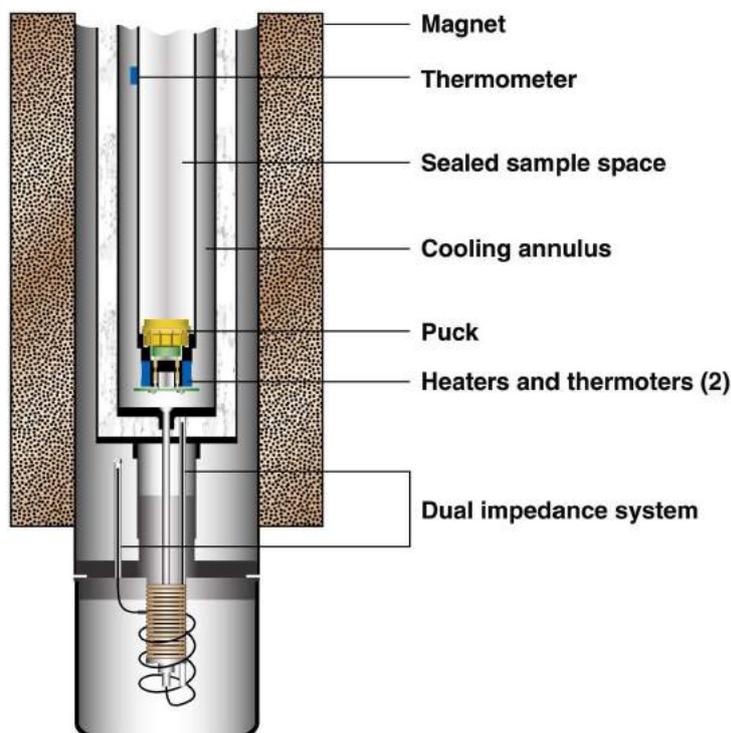


Figura 4.23 – *Puck* de resistividade *ac* tradicional da Quantum Design. Fotografia reproduzida da Ref. [182].

Figura 4.22 – Detalhe do interior da câmara de amostra da família de equipamentos PPMS, Quantum Design. Ilustração extraída da Ref. [191].

4.6 Conclusão

Por apresentar urânio em sua composição, a amostra foi sempre guardada dentro de um pote de chumbo, obedecendo às normas de segurança do CBPF. Durante o manuseio, o uso de vestimenta apropriada e do crachá com dosímetro específico também foram obedecidos, em atenção a tais normas de segurança.

Com exceção das medidas de resistividade em função da temperatura sob pressão hidrostática, as demais medidas foram realizadas sem grandes dificuldades. Tanto para as medidas de calor específico quanto para aquelas de propriedades magnéticas, os pedaços da amostra usados foram pesados em balanças analíticas de precisão com cinco dígitos. As medidas de resistividade sob campo magnético externo aplicado, de magnetoresistência, de calor específico e da caracterização das propriedades magnéticas foram realizadas à pressão ambiente.

Os resultados para as técnicas, aqui, apresentadas são discutidos no capítulo a seguir.

5 Resultados e discussão

5.1 Introdução

Neste capítulo, são discutidos todos os resultados obtidos durante o trabalho. Os resultados foram agrupados em seções, de acordo com o estudo das propriedades estrutural, microestrutural, termodinâmica, magnética, de transporte e de ondas de spin.

5.2 Caracterizações estrutural e morfológica

5.2.1 Análise da estrutura cristalina

Como descrito na Seção 4.2, a estrutura cristalina da amostra foi analisada por difração de raios X em temperatura ambiente, refinando os seus parâmetros com o uso do método de Rietveld. O difratograma mostrou que a amostra $U:Ru:Ge = 1:2:2$ produzida tem uma fase principal de estrutura cristalina cúbica do composto $U_4Ru_7Ge_6$ e fases secundárias. Após uma análise detalhada do padrão de difração e da identificação de todos os picos de intensidades menores, foram achadas as fases secundárias, estas, provavelmente, sendo Ru_2Ge_3 e $\gamma-U$. Os ensaios do refinamento de Rietveld do difratograma de raios X foram realizados usando, primeiramente, a fase do composto principal $U_4Ru_7Ge_6$. Na seqüência, os dados CIF das demais fases foram adicionadas na base do programa. Ao fim do ajuste, foi confirmada a presença dos compostos Ru_2Ge_3 e $\gamma-U$ como as fases secundárias na amostra.

A Figura 5.1 [192] mostra o resultado do refinamento do difratograma de raios X, onde os círculos em preto são os dados experimentalmente observados, enquanto a linha sólida em vermelho é o padrão calculado pelo refinamento. As posições de Bragg permitidas estão representadas em barras verdes verticais, onde cada nível representam os picos dos planos de Bragg de cada uma das fases encontradas. Os planos (hkl) mostrados na figura correspondem aos picos do difratograma da fase predominante $U_4Ru_7Ge_6$ que aparece na quantidade de 78,06% [192]. Os parâmetros da rede cristalina e as quantidades de cada uma das fases achadas como resultado do refinamento estão descritos na Tabela 5.1 [192], bem como os seus fatores R , que determinam a qualidade do refino. Para o refinamento da fase $U_4Ru_7Ge_6$, foi utilizada a ficha cristalográfica ICSD 192067 [14] ao invés da ICSD 637767 [8], porque a primeira é mais recente. Tais fichas pertencem aos grupos espaciais isomórficos: $Im\bar{3}$ e $Im\bar{3}m$, respectivamente. Logo, a fase principal $U_4Ru_7Ge_6$ da amostra produzida se cristaliza com espaço de grupo $Im\bar{3}m$. Na tabela, vê-se que os parâmetros de rede de todas as fases também estão de acordo com a literatura [8, 9, 193, 194].

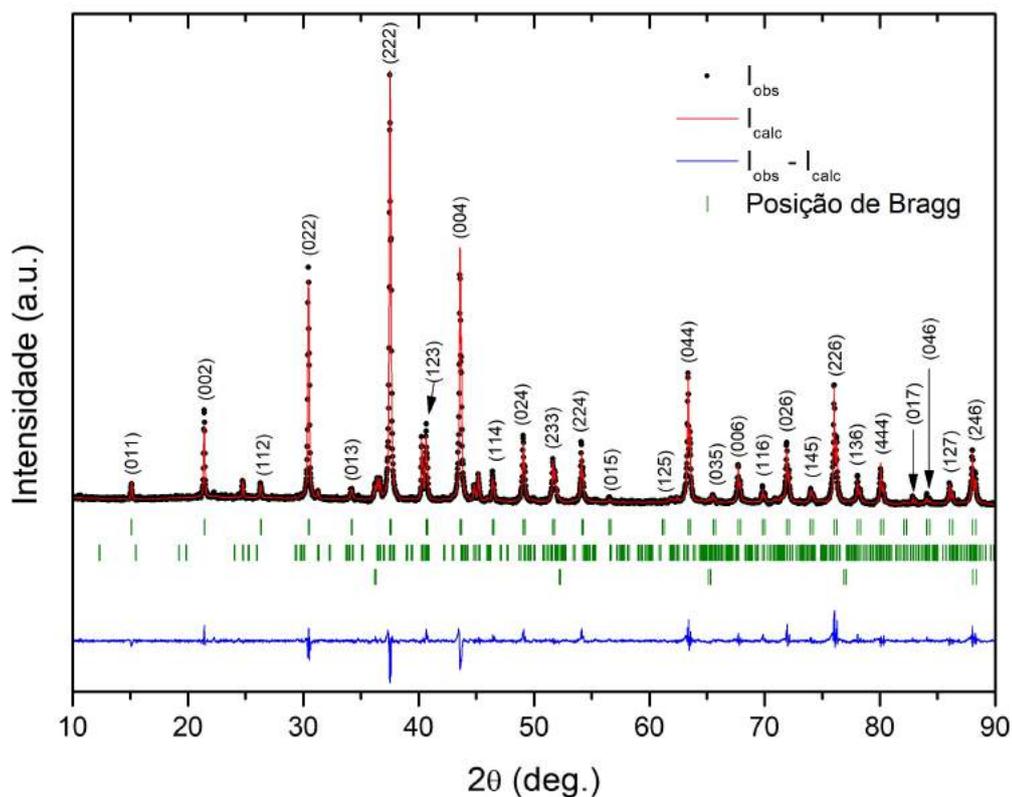


Figura 5.1 – Resultado do refinamento de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2. Os dados experimentalmente observados são os círculos em preto e o padrão calculado é a linha sólida em vermelho. As posições de Bragg permitidas estão representadas em linhas sólidas verticais, onde cada nível corresponde a cada uma das fases encontradas: U₄Ru₇Ge₆ (78,06%), Ru₂Ge₃ (20,78%) e γ -U (1,16%). O padrão de diferença ($Y^{obs} - Y^{calc}$) é representado em linha sólida azul. Os planos mostrados correspondem aos planos da fase principal: U₄Ru₇Ge₆. Difrátograma exibido da Ref. [192]

Tabela 5.1 – Resultado do refinamento de Rietveld para a amostra U:Ru:Ge = 1:2:2

Fase (composição)	U ₄ Ru ₇ Ge ₆ (78,06%)	Ru ₂ Ge ₃ (20,78%)	γ -U (1,16%)
Estrutura cristalina	cúbica (bcc)	ortorrômbica (centro-simétrica)	cúbica (bcc)
Grupo espacial	$Im\bar{3}$	$Pbcn$	$Im\bar{3}m$
Ficha .cif do ICSD	192067	85205	44392
Parâmetros de rede:			
a(Å)	8,295813	11,436	3,504737
b(Å)	8,295813	9,238	3,504737
c(Å)	8,295813	5,716	3,504737
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°	90°

Qualidade do refinamento: $R_p = 19,3\%$; $R_{wp} = 16,9\%$; $R_{exp} = 8,98\%$; $\chi^2 = 3,537$; $S = 1,881$;
 $R_B(U_4Ru_7Ge_6) = 6,32\%$; $R_B(Ru_2Ge_3) = 15,3\%$; $R_B(\gamma-U) = 26,5\%$;
 $R_F(U_4Ru_7Ge_6) = 4,40\%$; $R_F(Ru_2Ge_3) = 23,0\%$; $R_F(\gamma-U) = 38,7\%$

Resultados observados da Ref. [192].

A Figura 5.2 mostra a célula unitária da fase principal $U_4Ru_7Ge_6$, obtida no programa Diamond, a partir dos dados do refinamento do difratograma de raios X pelo método de Rietveld. Observa-se que a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (*bcc*) desse composto possui duas unidades de fórmula na célula unitária ($Z = 2$). A distância interatômica dos urânios adjacentes encontrada com o auxílio da figura é: $d_{U-U} = 5,866 \text{ \AA}$, que concorda com trabalhos anteriores [8, 9], enquanto a distância mais curta entre os íons de urânio mais próximos é: $d_{U-U} = 4,1479 \text{ \AA}$, também consistente com a literatura [12]. O volume da célula unitária é: $V_{célula} = 570,922109 \text{ \AA}^3$; logo, o volume molar do composto pode ser calculado:

$$V_m = \frac{570,922109 \text{ \AA}^3}{2} \times N_A \approx 171,91 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

sendo $N_A = 6,0221408557 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ a constante de Avogadro.

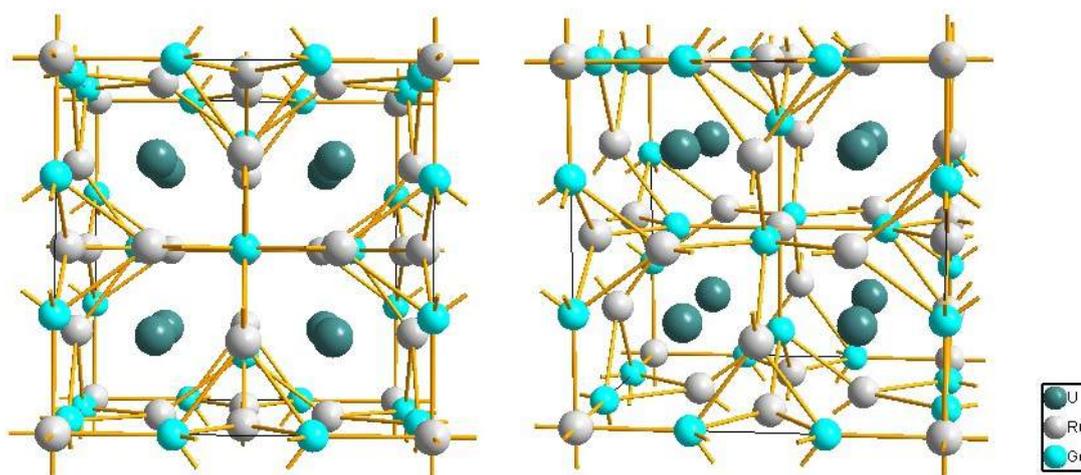


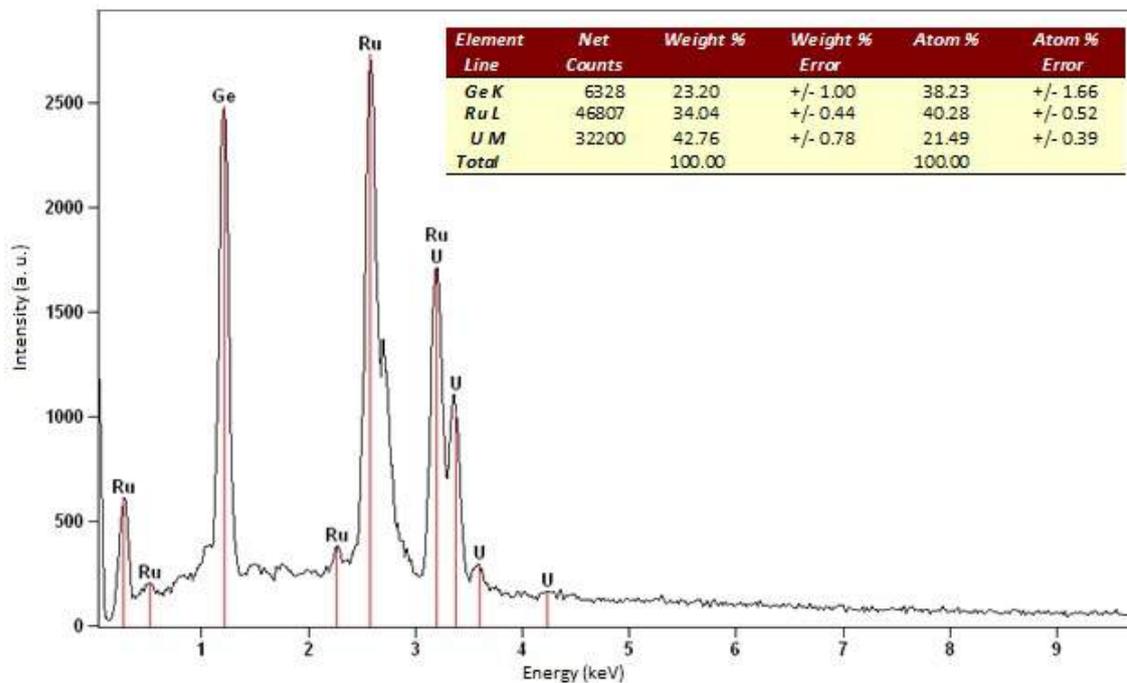
Figura 5.2 – Célula unitária da fase principal: $U_4Ru_7Ge_6$.

Quanto às fases secundárias, suas propriedades estruturais e físicas estão discutidas no Apêndice D. Apesar do $\gamma-U$ ser a modificação do urânio metálico em altas temperaturas, é provável que pequenas quantidades de rutênio tenham sido adicionadas à sua estrutura durante o processo de fusão a arco, o que possibilitou a sua estabilização em temperatura ambiente.

5.2.2 Análises morfológicas

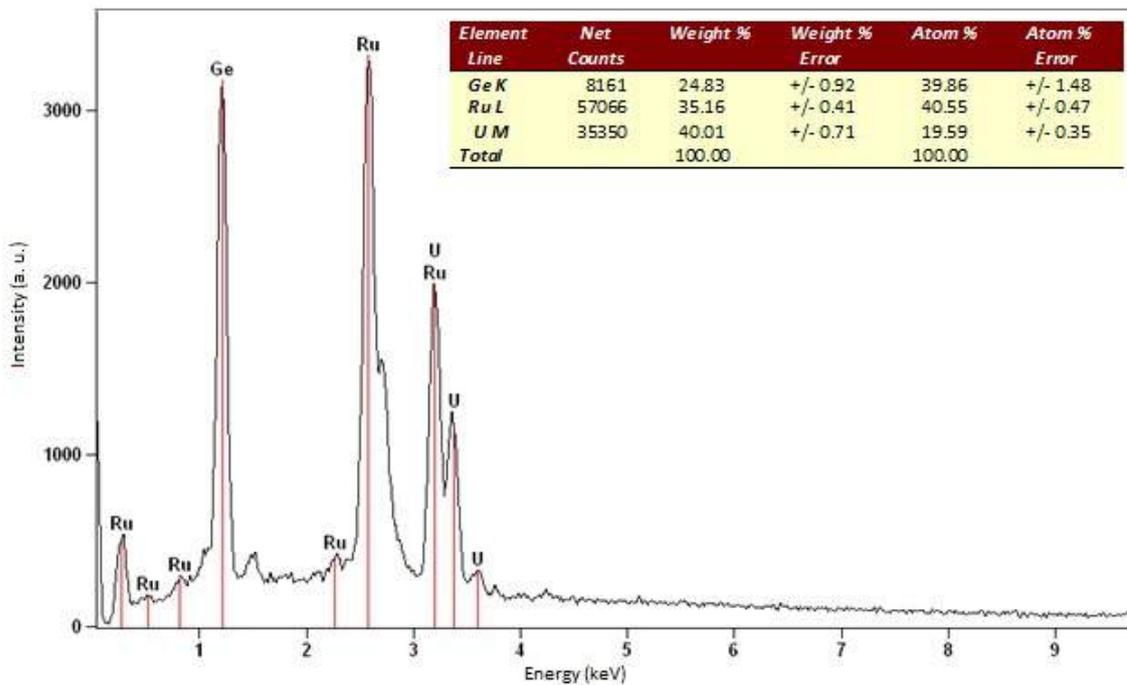
A primeira microanálise qualitativa e semiquantitativa dos elementos constituintes em regiões da amostra, realizada por energia dispersiva (EDS), é mostrada na Figura 5.3. As tabelas apresentadas nas inserções dessa figura são os resultados quantitativos. Os gráficos dessa microanálise química são do pó usado no difratograma de raios X e de dois pedaços grandes da amostra, escolhidos aleatoriamente. Nessa primeira análise, não

Full scale counts: 2730



(a)

Full scale counts: 3317



(b)

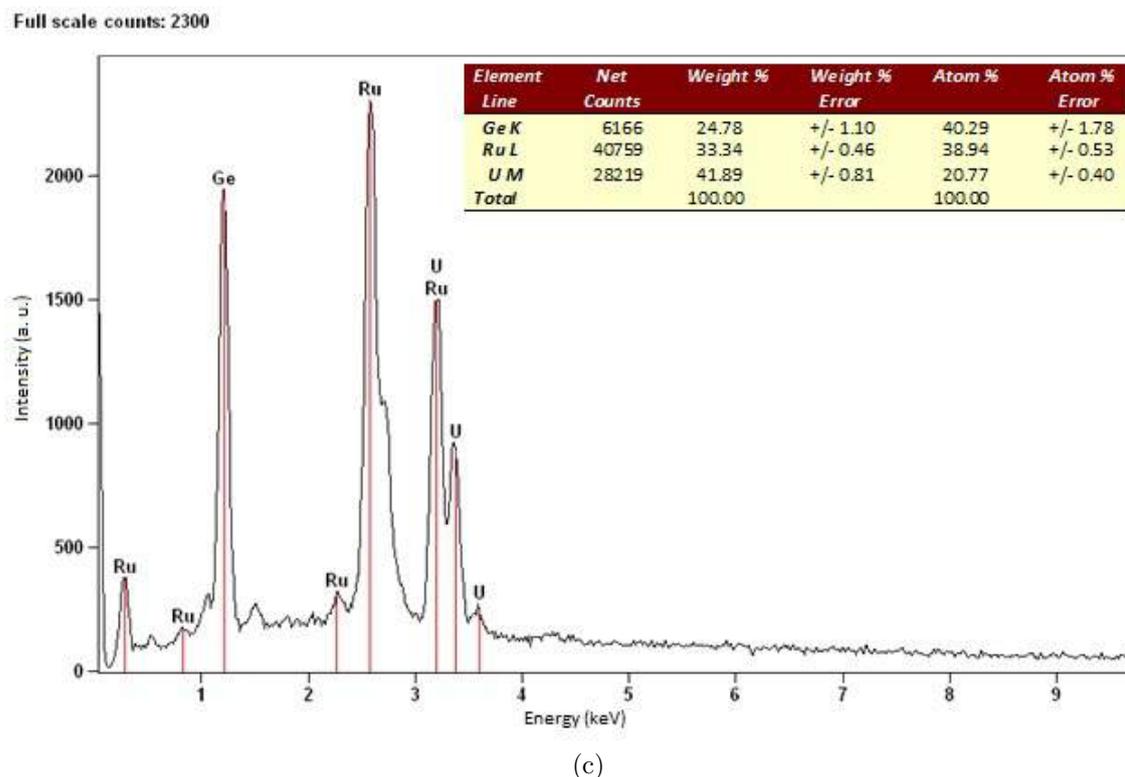


Figura 5.3 – Microanálises químicas, qualitativa e semiquantitativa, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) sem ataque químico: (a) do pó usado no difratograma de raios X e (b), (c) de dois pedaços da amostra, escolhidos aleatoriamente. Observa-se que não há nenhum elemento diferente daqueles já esperados: U, Ru e Ge, além de não haver nenhuma perda estequiométrica durante o processo de produção da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2. Os mesmos resultados foram obtidos em outras diferentes regiões do pó e dos pedaços escolhidos para essa análise.

houve o ataque químico. Em todos os diferentes pontos submetidos à essa microanálise por EDS, certificou-se que os elementos químicos que compõem a amostra realmente são U, Ru e Ge, na proporção U:Ru:Ge = 1:2:2, como comprovam as porcentagens atômicas das tabelas nas inserções. Portanto, não houve nenhuma contaminação da amostra, tampouco perdas estequiométricas durante a sua produção. Outros pedaços da amostra, de diferentes tamanhos, também foram analisados e todos apresentaram os mesmos resultados.

Após o ataque químico com solução reveladora a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50%, o pedaço da amostra usada para esse fim apresentou diversas corrosões onde resíduos de ácido foram cristalizados, como exibem as imagens metalográficas da Figura 5.4. Todavia, essas corrosões não prejudicaram os ensaios morfológicos. Do mesmo modo, manchas de secagem apareceram nas micrografias metalográficas, mas sem relevância.

As melhores imagens da análise metalográfica antes e depois do ataque químico são exibidas nas Figuras 5.5–5.8, na devida ordem. As imagens da primeira figura foram obtidas usando a objetiva de 10x e diferentes combinações de filtros. Antes do ataque químico, só foi possível visualizar as fases com o filtro da ocular e combinações com este.

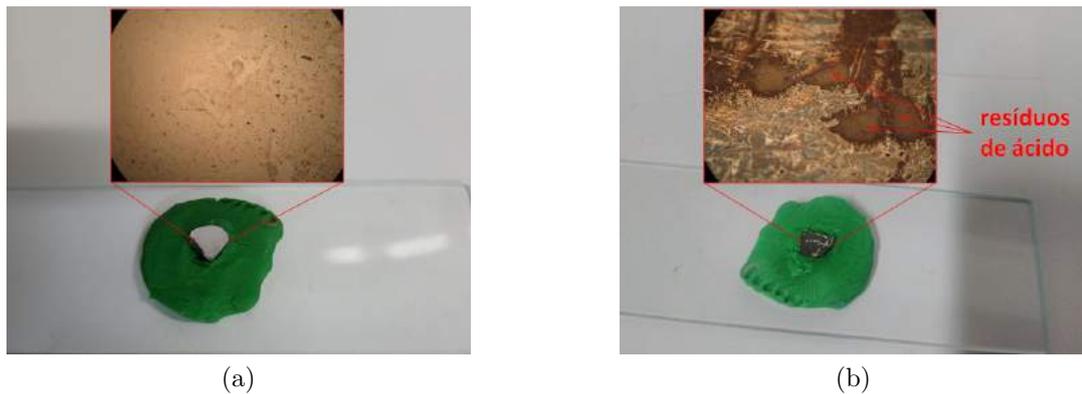


Figura 5.4 – Pedaco da amostra $U:Ru:Ge = 1:2:2$ usada nos ensaios de MEV-FEG e de microscopia ótica metalográfica (a) antes e (b) depois do ataque químico com solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50%. As imagens metalográficas mostram manchas na superfície em (a) que são de secagem, enquanto em (b) observam-se cristais de ácido depositados na superfície da amostra e as fases. Ambas imagens foram obtidas sem uso de filtros.

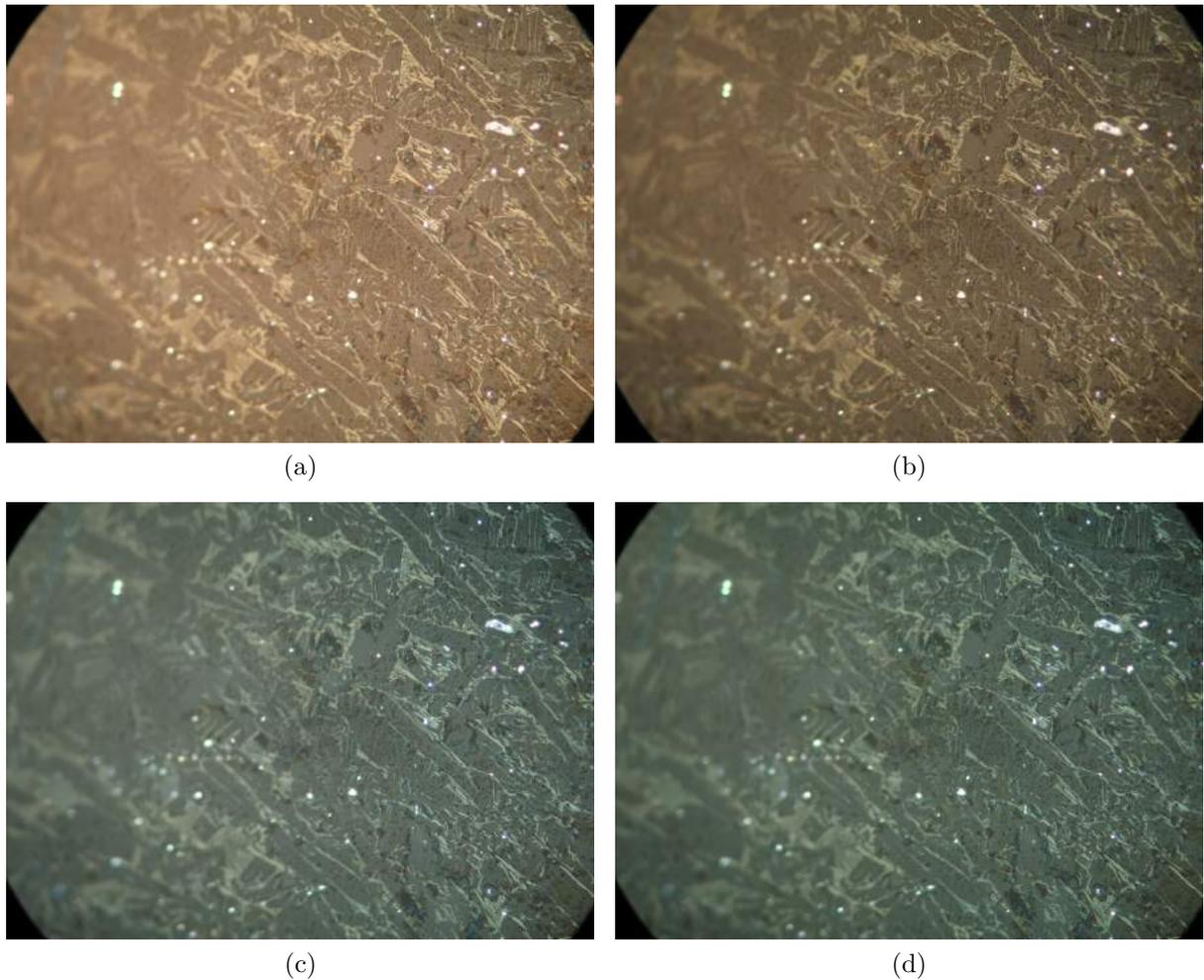


Figura 5.5 – Imagens obtidas no microscópio ótico metalográfico *antes* do ataque químico, utilizando as seguintes combinações de filtros: (a) filtro da ocular; (b) filtro da ocular + filtro negro; (c) filtro da ocular + filtro azul; (d) filtro da ocular + filtro negro + filtro azul. Tais imagens foram obtidas com a objetiva de 10x. Só foi possível visualizar as fases com o filtro da ocular e combinações com este.

Nota-se que a matriz, certamente a fase principal, $U_4Ru_7Ge_6$, e uma das fases secundárias, muito provavelmente Ru_2Ge_3 , dominam a superfície do material. Apesar de terem sido reveladas, a observação microscópica antes do ataque químico não foi capaz de expor informações mais precisas sobre as fases, conforme mostram, por exemplo, as imagens da Figura 5.6, estas obtidas com objetivas de 20x e de 50x, usando a combinação filtro da ocular + filtro azul. Na Figura 5.8b, muitas manchas de secagem ainda são visualizadas, além de regiões fora de foco. Problemas de foco decorreram pela falta do alinhador.

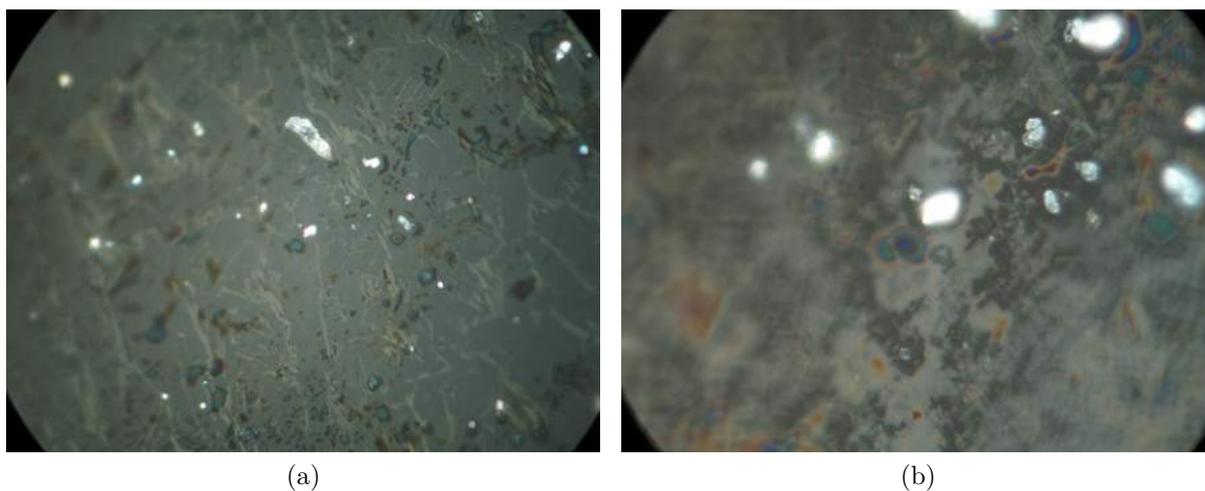
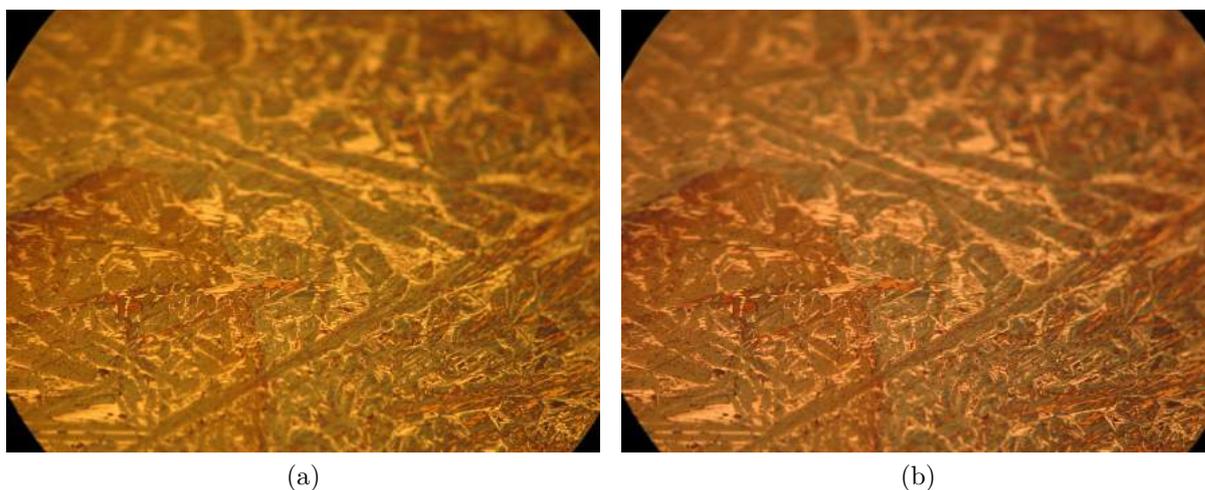


Figura 5.6 – Imagens obtidas no microscópio ótico metalográfico *antes* do ataque químico com objetivas de: (a) 20x e (b) 50x, utilizando a combinação filtro da ocular + filtro azul. Em (b), muitas manchas de secagem ainda são visualizadas, além de regiões fora de foco.

As imagens metalográficas obtidas depois do ataque químico com solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50% são mostradas na Figura 5.7. Observa-se que o ataque químico foi capaz de revelar as fases sem o auxílio de filtros; no entanto, as fases foram melhor visualizadas apenas com a combinação filtro negro + filtro azul, conforme exibe a Figura 5.7d, onde a cor azul corresponde à fase matriz e o branco coincide a uma das fases secundárias. Com o uso do filtro da ocular, Figuras 5.7e–5.7h, as imagens ficaram muito escurecidas. Verifica-se que a fase secundária, possivelmente Ru_2Ge_3 ,



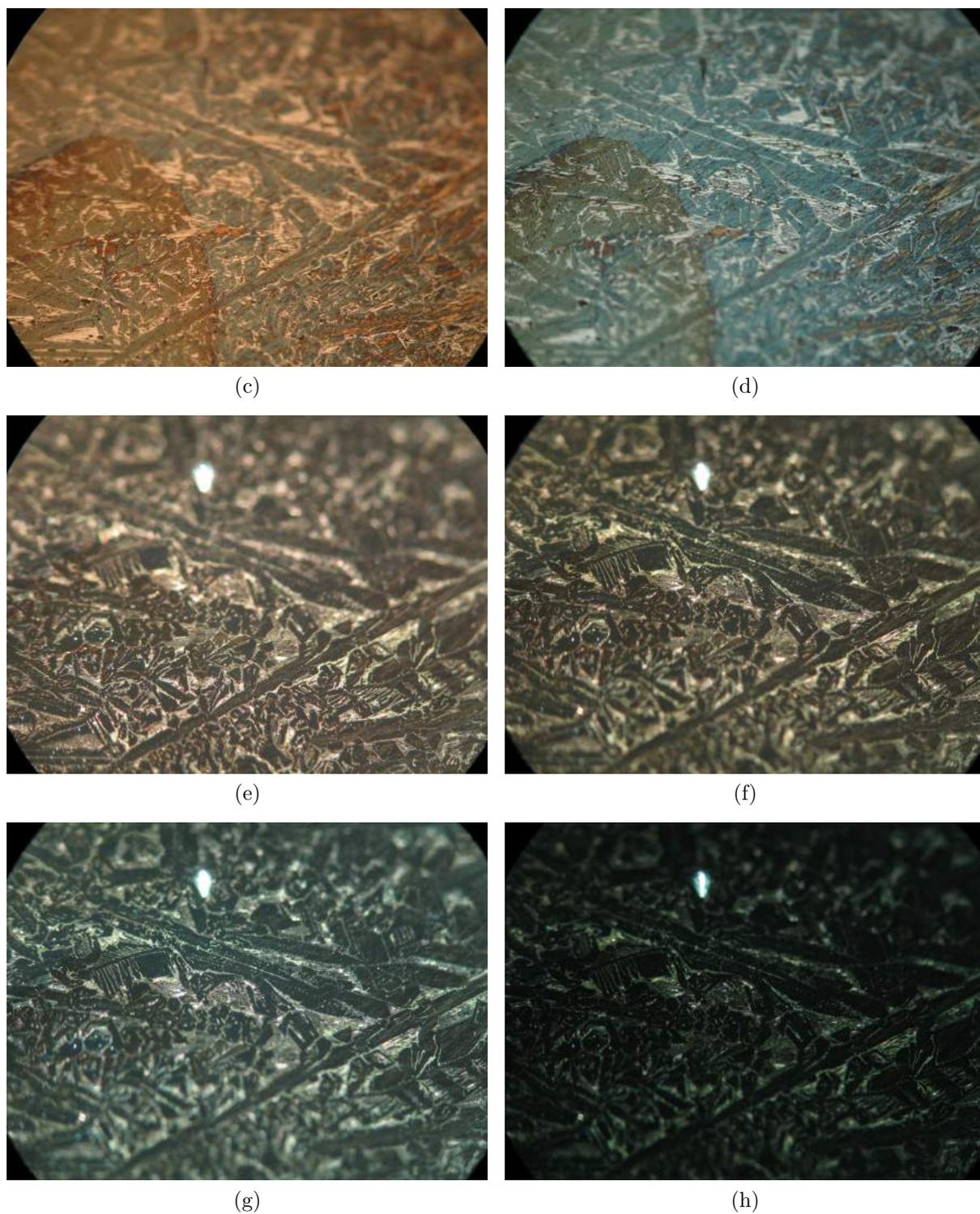


Figura 5.7 – Imagens obtidas no microscópio óptico metalográfico *depois* do ataque químico com solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50%, utilizando as seguintes combinações de filtros: (a) sem filtro; (b) filtro negro; (c) filtro azul; (d) filtro negro + filtro azul; (e) filtro da ocular; (f) filtro da ocular + filtro negro; (g) filtro da ocular + filtro azul; (h) filtro da ocular + filtro negro + filtro azul. Tais imagens foram obtidas com a objetiva de 10x.

ocupa grande área da amostra produzida. Tal situação é a mesma em todos os campos de visualização microscópica, o que permite afirmar que a fase secundária se distribui uniformemente por toda a superfície da amostra. Todavia, devido ao problema de foco, não foi possível calcular a área e volume fracionais das fases. Esse cálculo seria realizado em programas de metalografia de processamento de imagens. Embora não tenha sido possível calcular uma estimativa do volume ocupado pelas fases na amostra, é seguro afirmar que a fase secundária revelada pela microscopia metalográfica ocupa um volume fracional muito maior do que a fase matriz. Não foi possível visualizar a outra fase secundária.

A Figura 5.8 mostra as imagens metalográficas obtidas com a combinação filtro negro + filtro azul e objetivas de 20x e de 100x. Observa-se que a fase secundária tem uma característica lamelar. Apesar do problema de foco, é possível ver a fase secundária dentro dos buracos originados pelas corrosões por ácido. Isso também foi observado em outros pontos de corrosão, o que leva a crer que tal fase deve se distribuir também de forma uniforme ao longo do volume da amostra.

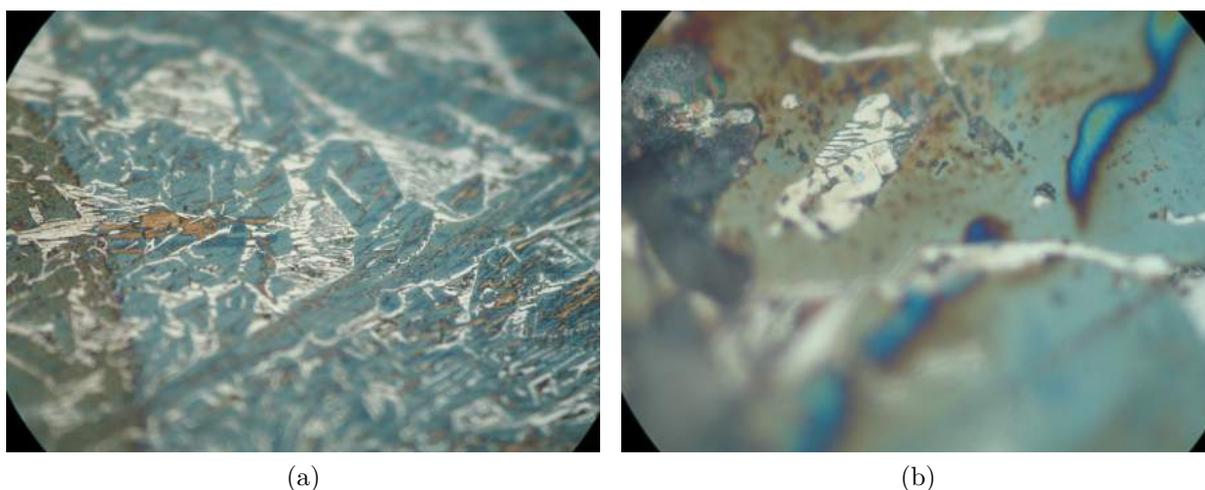
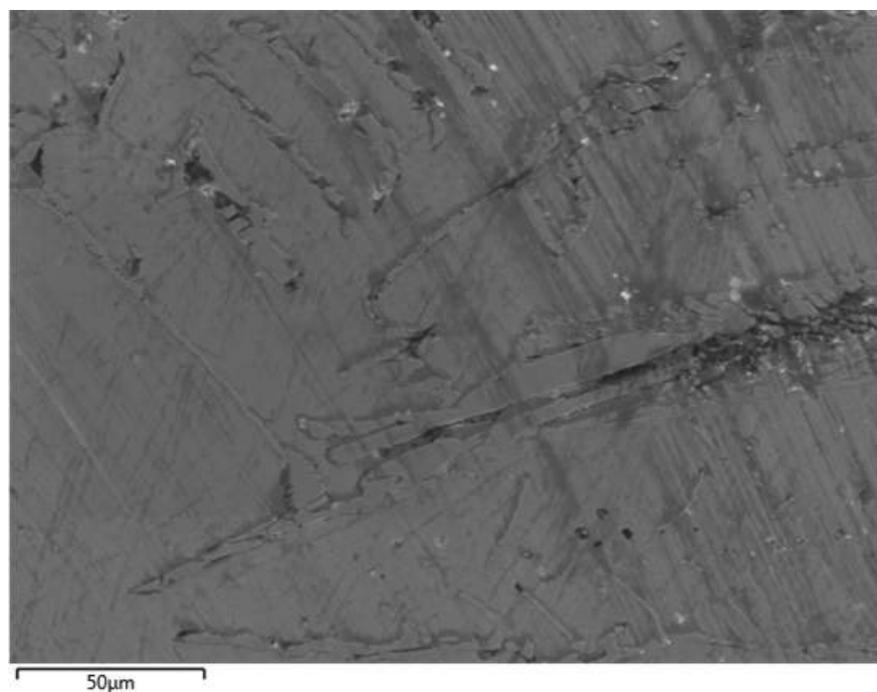
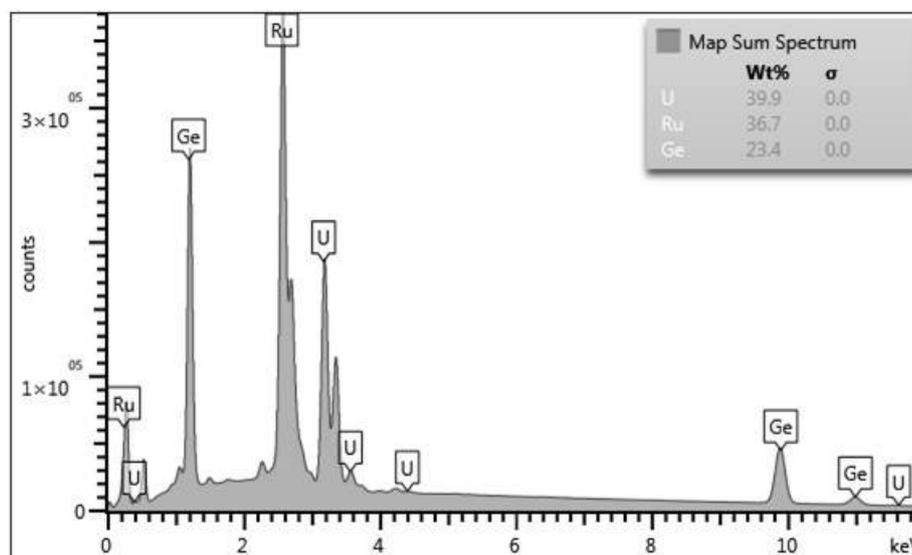


Figura 5.8 – Imagens obtidas no microscópio óptico metalográfico *depois* do ataque químico com objetivas de: (a) 20x e (b) 100x, utilizando a combinação filtro negro + filtro azul.

A análise micrográfica no MEV-FEG após o ataque químico com solução reveladora é apresentado nas Figuras 5.9–5.13 com seus respectivos gráficos de EDS e imagens de fração de fase. Apesar da solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50% ter por finalidade a revelação de grãos de germânio, nenhuma das micrografias mostrou revelação de grãos, mas, sim, revelação de fases. Três diferentes regiões da amostra, cada uma com magnitudes diferentes, foram analisadas. A Figura 5.9a mostra a primeira região com uma menor magnitude com o objetivo de ter uma visão geral da microestrutura da amostra após o ataque químico. O espectro de energia dispersiva da Figura 5.9b constata que apenas U, Ru e Ge compõem a amostra, comprovando, mais uma vez, que não houve nenhuma contaminação durante o processo de produção por fusão a arco. De acordo com a tabela da inserção, há 39,9wt% de U na região, o que confirma que as fases com urânio dominam a superfície da amostra. Na microimagem, ainda são verificadas



(a)



(b)

Figura 5.9 – (a) Micrografia por varredura eletrônica com emissão de campo: A imagem mostra uma visão geral das fases reveladas por ataque químico com solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50%. (b) Espectro de energia dispersiva: A quantidade dos elementos U, Ru e Ge na região é 39,9wt%, 36,7wt% e 23,4wt%, respectivamente.

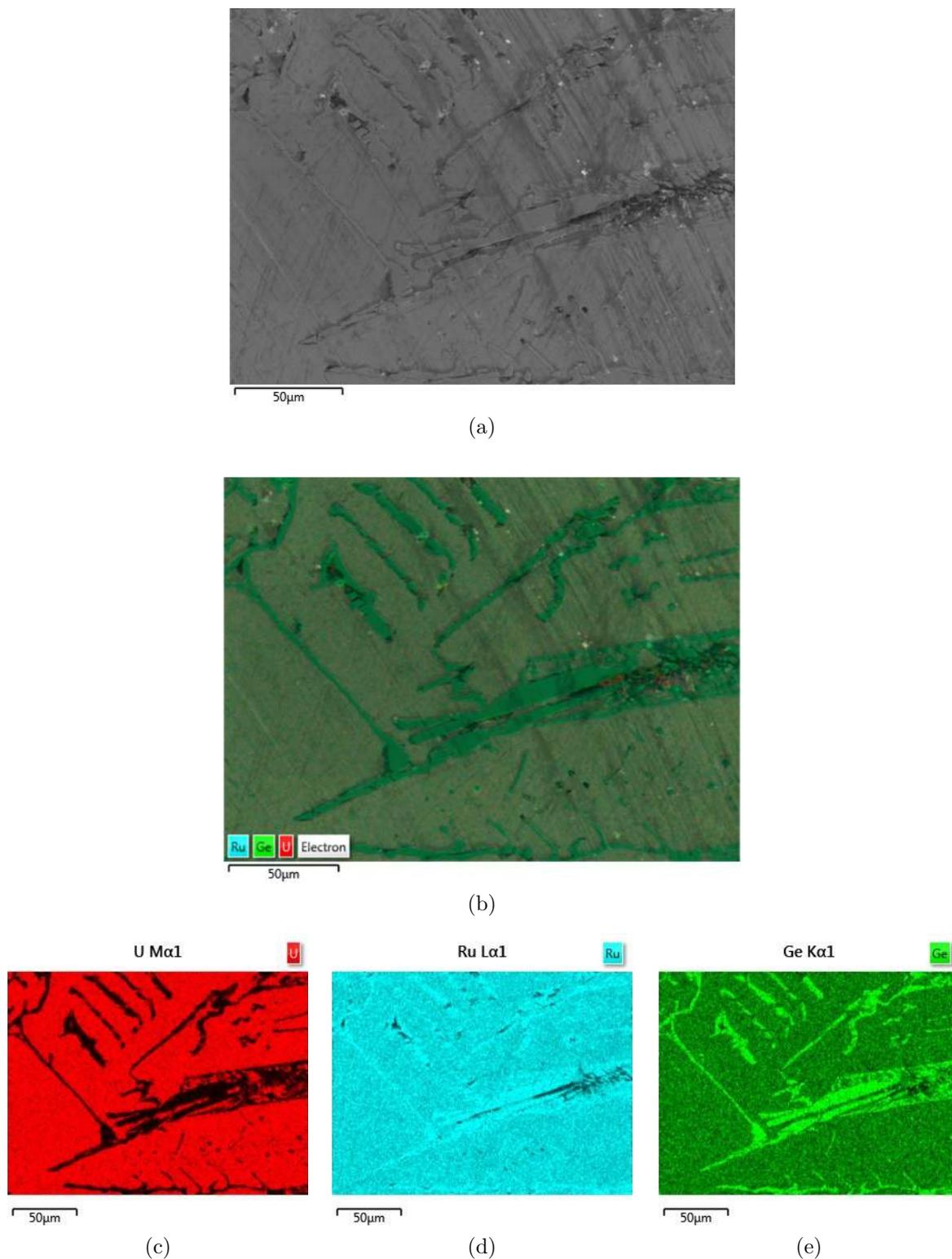
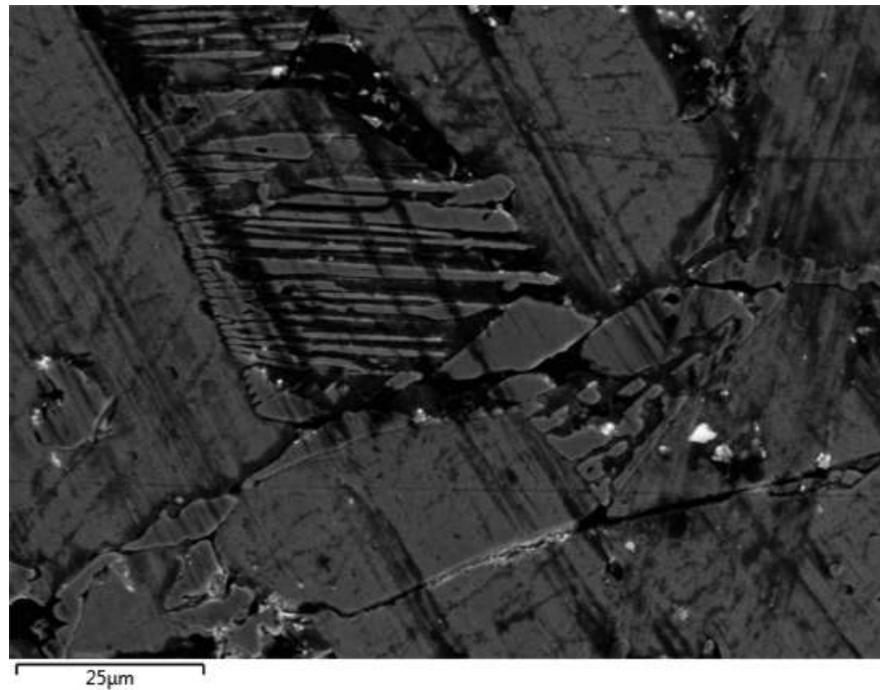


Figura 5.10 – (a) Micrografia por varredura eletrônica com emissão de campo: A imagem é aquela exibida na Figura 5.9a. (b) Microscopia por EDS: mapeamento das fases na região em (a). (c), (d), (e) Microscopia por EDS: mapeamento dos elementos U, Ru e Ge.

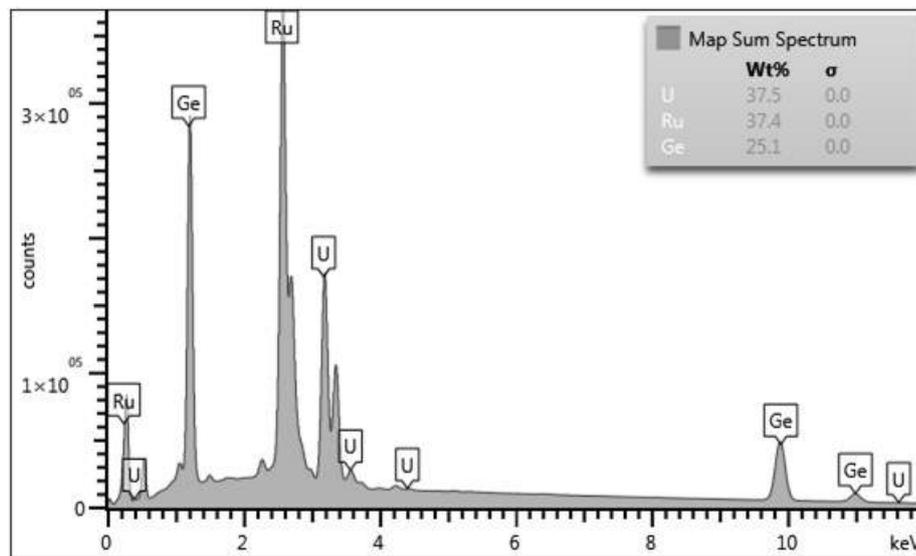
algumas regiões que sofreram corrosão por ácido; no entanto, os relevos observados são as fases que compõem a amostra, diferenciadas, portanto, por níveis na microestrutura, como comprova a Figura 5.10. As duas tonalidades da cor verde nas áreas dessa região da amostra, exibidas na Figura 5.10b, correspondem a duas fases diferentes. Comparando com as imagens fracionadas das Figuras 5.10c–5.10e, provavelmente, a fase $U_4Ru_7Ge_6$ é aquela que ocupa a maior área da região (tonalidade mais clara), enquanto a fase Ru_2Ge_3 ocupa uma menor área (tonalidade mais escura). Com essa magnitude, é possível observar, ainda, raros pontos em vermelho na imagem de EDS da Figura 5.10b, que referem-se à terceira fase γ -U, conforme o mapa da Figura 5.10c. É provável que os pontos branqueados nas imagens das Figuras 5.10a–5.10b também sejam da terceira fase, mas não é possível afirmar nessa magnitude.

Seguidamente, uma área da primeira região foi escolhida para melhor ser analisada, usando uma magnitude maior. As Figuras 5.11–5.12 mostram os resultados desse ensaio. Nessa segunda região, observa-se que as fases estão bem melhor definidas, como exibe a Figura 5.11a. O espectro de energia dispersiva, apresentado na Figura 5.11b, revela que o urânio e o rutênio possuem praticamente a mesma proporcionalidade: 37,5wt% e 37,4wt%, respectivamente. Isso comprova que as três fases estão presentes nessa área escolhida, sendo que as fases $U_4Ru_7Ge_6$ e Ru_2Ge_3 devem dominar na mesma proporção. Partindo para as análises das imagens da fração de fases, exibidas nas micrografias da Figura 5.12, observa-se, mais uma vez, que a tonalidade mais clara do verde da Figura 5.12b deve corresponder à fase $U_4Ru_7Ge_6$, enquanto a fase Ru_2Ge_3 deve coincidir com a tonalidade mais escura do verde. Ainda na Figura 5.12b, os pontos em vermelho, certamente, referem-se à fase γ -U, conforme o mapeamento dos elementos das Figuras 5.12c–5.12e. Em torno desses pontos, são observados resíduos de rutênio, representados com uma coloração verde luminosa. Isso comprova que uma pequena quantidade de rutênio foi adicionada ao urânio- γ , resultando na estabilização dessa fase a temperatura ambiente. Nos pontos onde há apenas o rutênio, é bem provável que ali também esteja essa terceira fase, mas a magnitude da micrografia não foi o suficiente para a sua visualização.

Uma área da segunda região foi escolhida para uma análise mais detalhada. O resultado desse ensaio é apresentado na Figura 5.13. A micrografia de magnitude ainda maior da Figura 5.13a mostra nitidamente duas das três fases que compõem a amostra, onde foram realizadas microanálises por EDS. Os espectros são exibidos nas Figuras 5.13b–5.13c. Vê-se que o primeiro espectro aponta que uma das fases possui os elementos Ru e Ge na porcentagem 42,4at% e 57,6at%, respectivamente; enquanto o segundo espectro expõe que os elementos U, Ru e Ge estão presentes na outra fase na porcentagem 24,1at%, 42,6at% e 33,3at%, na devida ordem. Com esse ensaio, comprova-se que a fase de tonalidade mais clara nas micrografias de EDS da Figura 5.10b e da Figura 5.12b corresponde à fase principal $U_4Ru_7Ge_6$ e aquela de tonalidade mais escura refere-se à segunda fase Ru_2Ge_3 , o que coincide com as imagens metalográficas.

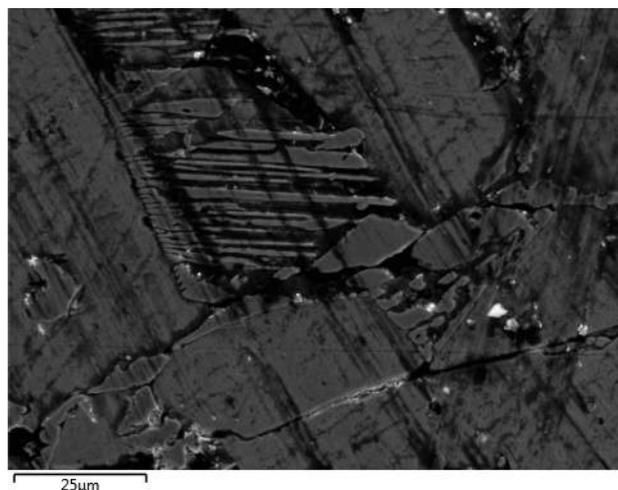


(a)

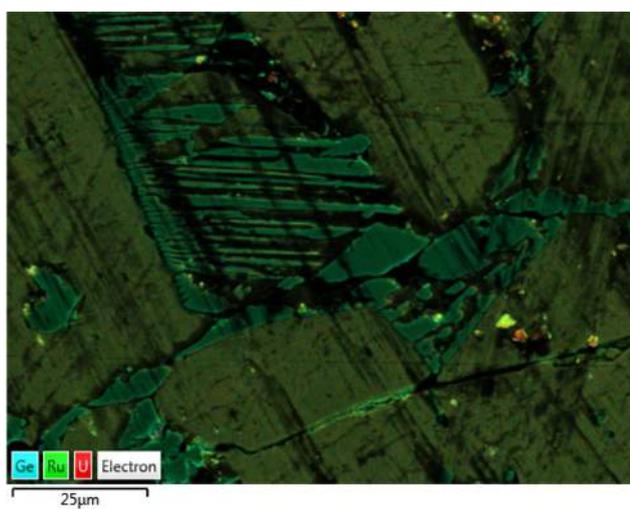


(b)

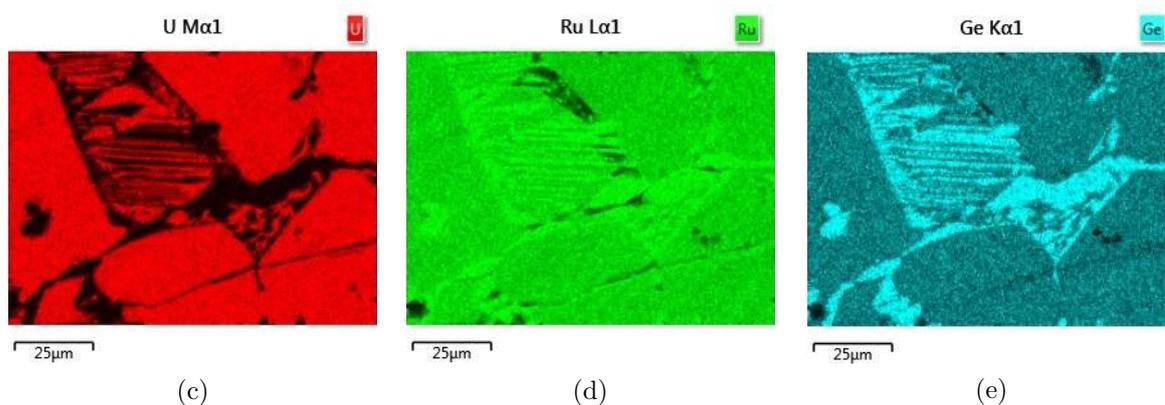
Figura 5.11 – (a) Micrografia por varredura eletrônica com emissão de campo: A imagem mostra com mais detalhes as fases reveladas por ataque químico com solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50%. (b) Espectro de energia dispersiva da microimagem em (a): A quantidade dos elementos U, Ru e Ge nessa região é 37,5wt%, 37,4wt% e 25,1wt%, respectivamente.



(a)



(b)

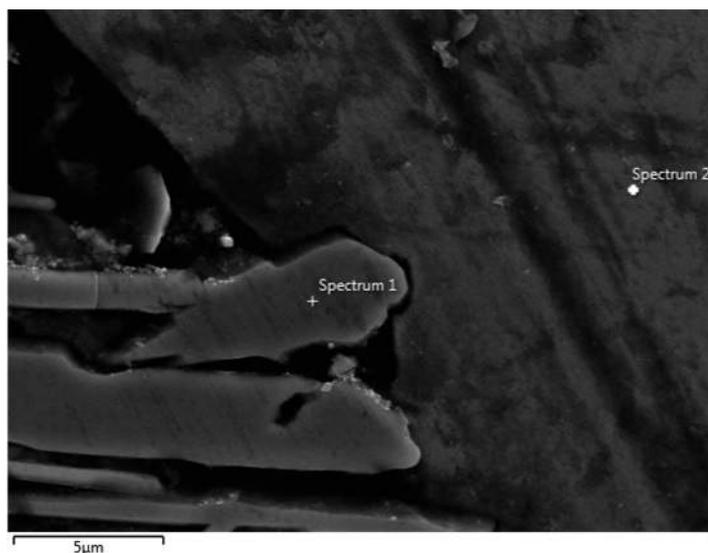


(c)

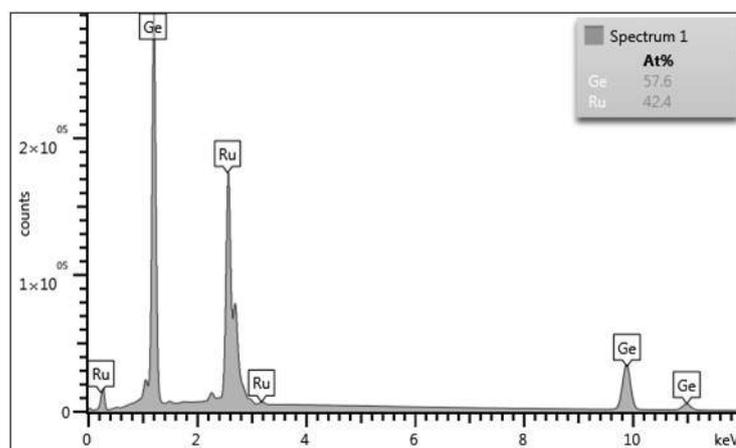
(d)

(e)

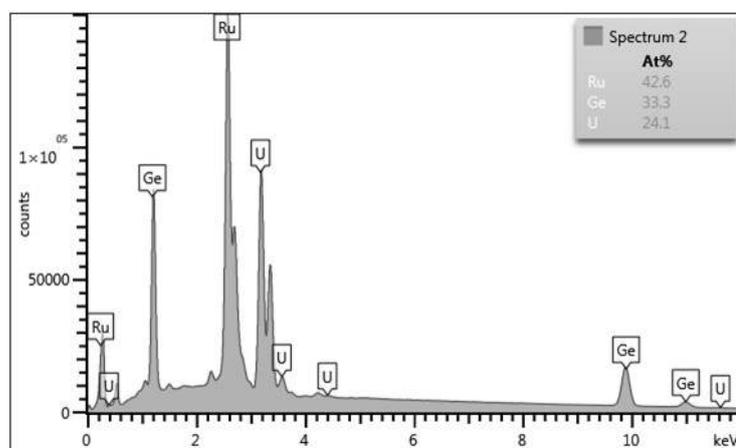
Figura 5.12 – (a) Micrografia por varredura eletrônica com emissão de campo: A imagem é aquela exibida na Figura 5.11. (b) Microscopia por EDS: mapeamento das fases na região em (a). (c), (d), (e) Microscopia por EDS: mapeamento dos elementos U, Ru e Ge.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.13 – (a) Micrografia por varredura eletrônica com emissão de campo: A imagem mostra claramente duas das três fases que compõem a amostra, reveladas por ataque químico com solução a base de cloreto férrico diluído em ácido clorídrico a 50%. (b) Espectro de energia dispersiva no ponto 1: Comprova que trata-se da fase Ru_2Ge_3 . (c) Espectro de energia dispersiva no ponto 2: Certifica que corresponde à fase principal $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$.

5.3 Caracterização termodinâmica

O resultado da dependência do calor específico com a temperatura a pressão ambiente em campo magnético nulo da amostra $\text{U:Ru:Ge} = 1:2:2$ é apresentado na Figura 5.14. Esse gráfico mostra as contribuições eletrônica, de fónons e magnética para o calor específico em função da temperatura de todas as três fases encontradas na amostra. Embora esta seja policristalina e não monofásica, nota-se que o comportamento a baixas temperaturas da curva do calor específico em função da temperatura dominante é da fase principal $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$, baseando-se na Figura 3.9, do trabalho de Mentink *et al.* [9]. O estudo das propriedades termodinâmicas das fases secundárias, Ru_2Ge_3 e $\gamma\text{-U}$, tratado no Apêndice D, revela que a primeira possui uma temperatura de Debye entre 1,5 e 5 K, muito menor, portanto, que a temperatura de Debye de 276 K encontrada para o material monocristalino da fase $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ [9]. Em relação à segunda fase espúria, quando esta é estabilizada com adição de rutênio, uma anomalia de transição supercondutora ocorre em torno de 1,4 K, de acordo com as Figuras D.16-D.19; entretanto, tal transição não pôde ser observada, em virtude da temperatura de base do sistema de medida de 1,8 K. O urânio metálico possui, ainda, transições estruturais a baixas temperaturas, em consequência de ondas de

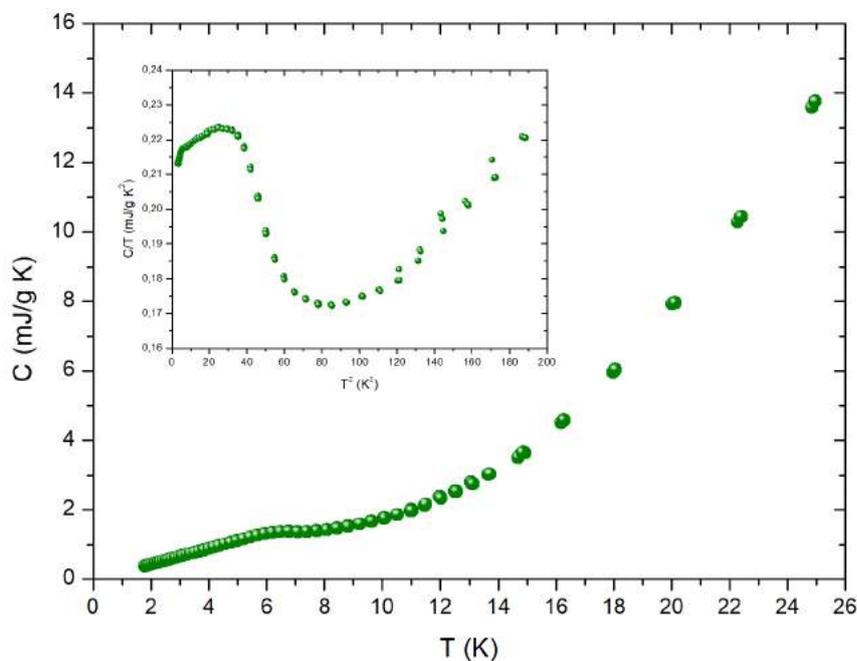


Figura 5.14 – Calor específico total em função da temperatura da amostra $\text{U:Ru:Ge} = 1:2:2$ a baixa temperatura. Numericamente, os dados experimentais correspondem às três fases: $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ (78,06%), Ru_2Ge_3 (20,78%) e $\gamma\text{-U}$ (1,16%); contudo, baseando-se na literatura [9], entende-se que o comportamento é dominado pela fase principal ferromagnética $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$. A inserção mostra o detalhe do gráfico C/T vs. T^2 , no qual a transição ferromagnética é melhor observada.

densidade de carga, mas a literatura não tem reportado esse fenômeno para o γ -U até o momento. É importante assegurar que nenhuma anomalia é verificada ao longo da curva do calor específico até 300 K da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2, conforme visto na Figura 5.15, exceto aquela já constatada a baixa temperatura. Uma vez que as fases secundárias também não são magnéticas, entende-se, portanto, que a anomalia observada na curva a baixa temperatura corresponde à transição de ordenamento ferromagnético da fase principal. Vê-se que, a temperaturas mais altas, o comportamento da curva é típico de fônons da rede cristalina. Voltando à Figura 5.14, verifica-se, ainda, que o *jump* dessa transição na curva do gráfico C vs. T é muito pequeno - devido, certamente, à presença das fases espúrias - e que o ordenamento magnético ocorre em torno de $T_C = 6,5$ K, identificado no pico da anomalia. A transição de ordenamento ferromagnético é melhor vista no detalhe do gráfico C/T vs. T^2 da inserção, com o forte aumento da curva em torno da temperatura de Curie, T_C . Observa-se que esse gráfico também é bastante similar àquele de Mentink *et al.* [9], visto na inserção da Figura 3.9. Acima da transição, nota-se um comportamento linear no intervalo de temperatura de 11 a 28 K no gráfico C/T vs. T^2 relacionado a uma contribuição de fônons. Abaixo da transição ferromagnética, o comportamento da curva é linear, o que significa que $C(T)$ é altamente dependente da temperatura nessa região.

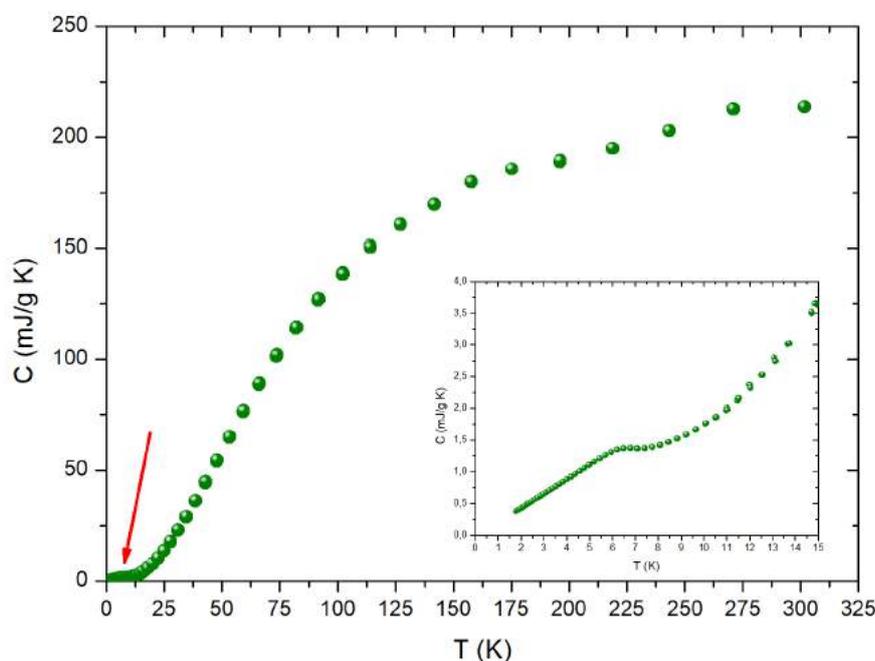


Figura 5.15 – Calor específico total em função da temperatura da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2, cujos dados experimentais correspondem, numericamente, às três fases: $U_4Ru_7Ge_6$ (78,06%), Ru_2Ge_3 (20,78%) e γ -U (1,16%). Nota-se que nenhuma anomalia tampouco instabilidades na curva ocorrem a altas temperaturas e que seu comportamento é típico de fônons da rede cristalina. A seta indica apenas a anomalia a baixa temperatura, em razão do ordenamento ferromagnético da fase principal $U_4Ru_7Ge_6$, conforme exhibe o detalhe na inserção.

Tabela 5.2 – Peso molecular e densidade das fases encontradas na amostra U:Ru:Ge = 1:2:2

Fases (composição)	Peso molecular (g/mol)	Densidade*: $\rho = nA/V_{célula}N_A$ (Mg·m ⁻³)
U ₄ Ru ₇ Ge ₆ (78,06%)	2095,38564	12,20
Ru ₂ Ge ₃ (20,78%)	420,03	9,25
γ -U (1,16%)	238,02891	2,77

* $\rho = nA/V_{célula}N_A$ n : número de átomos na célula unitária; A : peso atômico;
 $V_{célula}$: volume da célula unitária; N_A : número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ átomos/mol);

Os pesos moleculares das três fases encontradas na amostra U:Ru:Ge = 1:2:2 estão exibidos na Tabela 5.2. Em conformidade com a teoria do método de Rietveld, dissertada no Apêndice B, os fatores finais da escala de Rietveld em uma mistura multifásica são convertidos para composições de fase por peso usando a expressão básica¹:

$$w_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_j S_j(ZMV)_j} \quad (5.1)$$

[197], na qual:

- w_p é a fração de peso relativo, ou seja, a fração em peso por cento da fase p em uma mistura de j fases;
- S_p é o fator de escala da fase p deduzido a partir do refinamento;
- Z_p é o número de fórmulas unitárias por célula unitária da fase p ;
- M_p é a massa total atômica da célula unitária, isto é, da fórmula unitária da fase p ;
- V_p é o volume da célula unitária da fase p .

¹ O FullProf utiliza a versão aperfeiçoada da Equação 5.1, na qual leva em consideração os efeitos de microabsorção - que estão relacionados ao tamanho de grão ou partícula das diferentes fases - [195], dada por:

$$w_p = \frac{S_p(ZMV)_p/t_p}{\sum_j [S_j(ZMV)_j/t_j]}$$

[196], em que t_p é o fator de contraste de absorção de partícula de Brindley para a fase p , definida como:

$$t_p = \frac{1}{V_p} \int_0^{V_p} \exp[-(\mu_p - \bar{\mu})x] dV_p$$

[196], onde:

- V_p é o volume de uma partícula da fase p ;
- μ_p é o coeficiente de absorção linear da partícula;
- $\bar{\mu}$ é o coeficiente de absorção linear médio do material sólido do pó;
- x é o caminho da radiação na partícula da fase p quando refletida pelo elemento de volume dV_p .

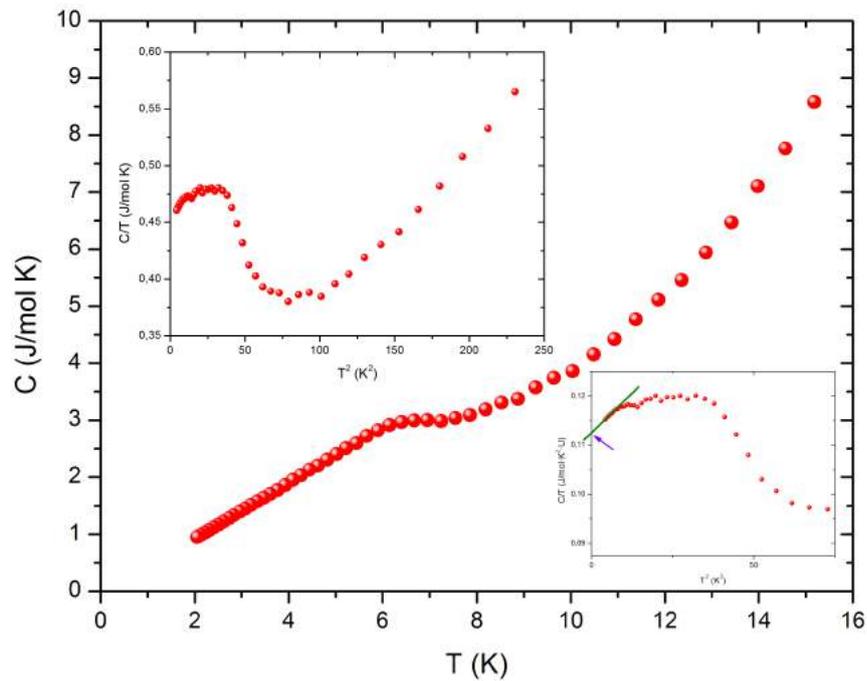
Isso significa que os valores percentuais relativos calculados pelo refinamento do difratograma da amostra são valores relativos de peso por cento das fases cristalinas e referem-se a partes de massa molar de cada fase presente na amostra. Embora, portanto, w_i seja um valor em peso por cento molecular de cada fase cristalina e não um valor quantitativo de cada fase em quantidade absoluta, tal valor percentual relativo encontrado para a fase principal foi usado numa tentativa de subtrair numericamente as contribuições das fases secundárias para o calor específico². Deste modo, tomando 78,06% da soma do peso molecular das três fases, obteve-se, numericamente, a curva das contribuições eletrônica, de fônons e magnética para o calor específico mostrada na Figura 5.16a. Essa curva foi atribuída, de forma numericamente aproximada, ser da fase principal, $U_4Ru_7Ge_6$. Numericamente, a curva do calor específico em função da temperatura assim encontrada é comparável ao trabalho de Mentink *et al.* [9], conforme revela a Figura 5.16b³. Nota-se que o *jump* em torno de T_C é mais discreto em comparação com o da literatura, mas as curvas coincidem na região de ordenamento ferromagnético. Isto posto, todos os resultados numéricos obtidos a partir do calor específico neste trabalho referem-se apenas à fase $U_4Ru_7Ge_6$. Assim sendo, pode-se voltar a analisar a Figura 5.16a, na qual as inserções são os detalhes do gráfico C/T vs. T^2 , onde a contribuição de fônons pode ser negligenciada com segurança abaixo de T_C para encontrar o valor extrapolado $\gamma(0) = 112,56$ mJ/mol·K² · U, fitando a região a baixas temperaturas. Tal valor de $\gamma(0)$ é consistente com aquele encontrado por Mentink *et al.* [9]; entretanto é maior do que aquele obtido por Vališka *et al.* [12]. É importante analisar que os grandes termos lineares dependentes da temperatura encontrados no calor específico dos três trabalhos são devido às quasipartículas pesadas do composto $U_4Ru_7Ge_6$. A entropia magnética resultante encontrada foi $S_{mag} = 2,05$ J/mol·K, um pouco menor que aquela obtida por Mentink *et al.* [9].

É possível defrontar em mais detalhes a curva de calor específico para o composto $U_4Ru_7Ge_6$ obtido neste trabalho com aquelas da literatura [9, 12], conforme mostra a Figura 5.17. Tal figura exhibe os gráficos C/T vs. T a baixa temperatura dos três trabalhos⁴. Analisando a Figura 5.17a [192], observa-se que, embora seja um material policristalino de alta desordem, o comportamento a baixa temperatura da curva do gráfico C/T vs. T deste trabalho é muito similar ao comportamento na mesma região da curva do material monocristalino de Mentink *et al.* [9]. No trabalho desses autores também não foi observado um pico em lambda no *jump* da região de transição magnética; diferentemente do monocristalino do trabalho de Vališka *et al.* [12], no qual um pico em lambda é claramente visualizado, visto que este material produzido possui desordem desprezível. Adicional-

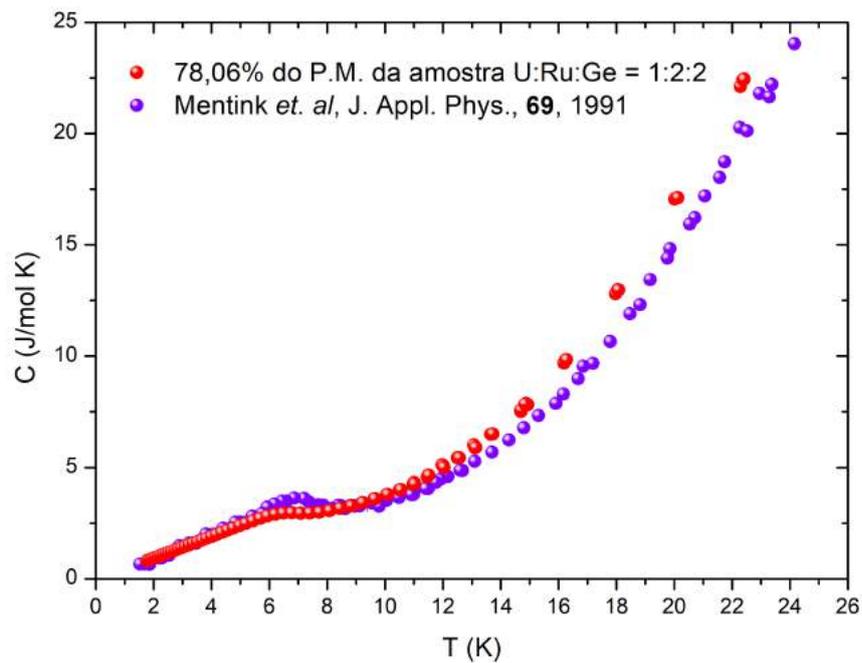
² O correto seria separar a contribuição magnética para o calor específico das contribuições eletrônica e de fônons, uma vez que só a fase principal é ferromagnética. No entanto, não foi possível fazê-lo. O apêndice D aborda as propriedades físicas das fases secundárias.

³ O gráfico C vs. T de Mentink *et al.* [9] foi digitalizada, utilizando o programa Plot Digitizer.

⁴ A curva C/T vs. T^2 de Mentink *et al.* [9], vista na Figura 3.9, foi digitalizada no Plot Digitizer. A partir dos dados obtidos dessa maneira, o gráfico C/T vs. T foi plotado. Vališka & Sechovský, gentilmente, enviaram seus dados de calor específico [12], para ajudar nas análises deste trabalho.

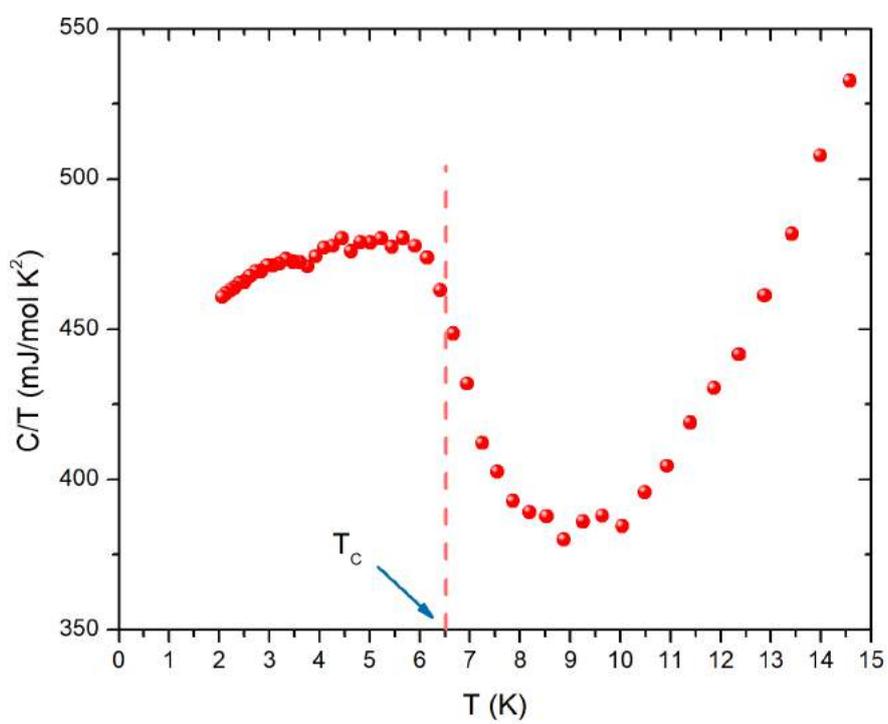


(a)

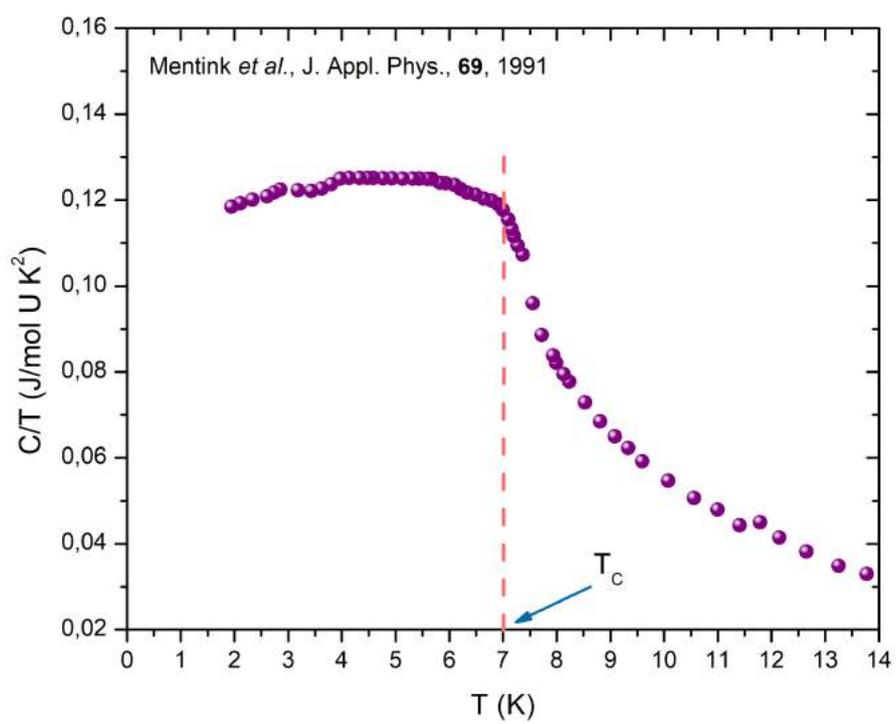


(b)

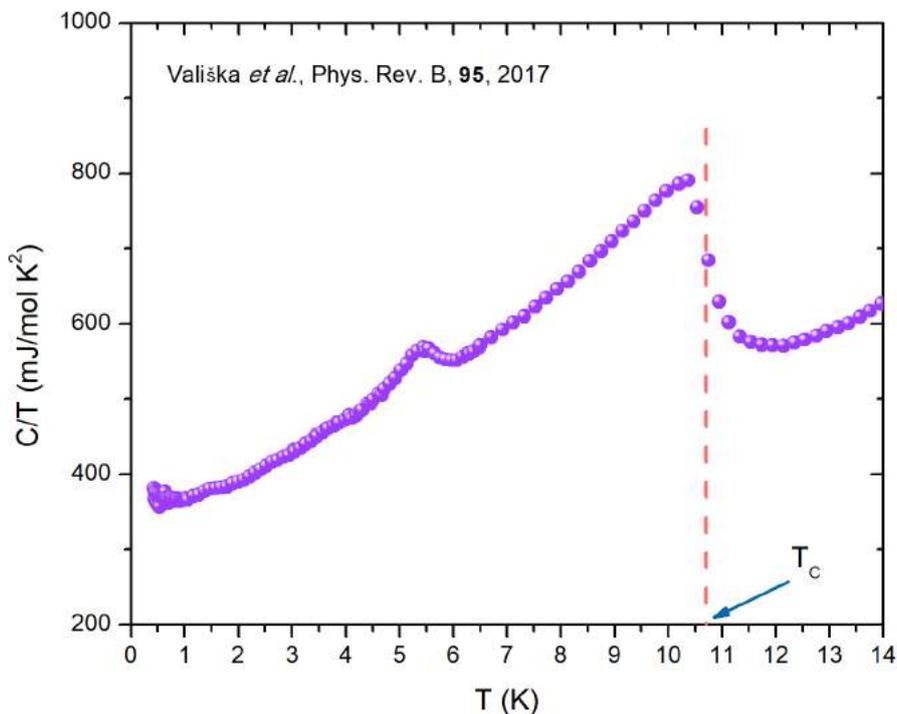
Figura 5.16 – (a) Calor específico total em função da temperatura da fase principal, $U_4Ru_7Ge_6$, numericamente obtida ao tomar 78,06% da soma dos pesos moleculares das três fases. A inserção exibe o detalhe do gráfico C/T vs. T^2 , de onde foi encontrado $\gamma(0) = 450,24$ mJ/mol \cdot K 2 (ou $\gamma(0) = 112,56$ mJ/mol \cdot K 2 \cdot U). (b) Comparação entre as curvas da dependência de temperatura do calor específico em (a) e aquela da literatura [9], comprovando que, numericamente, a contribuição das fases secundárias foi satisfatoriamente subtraída.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.17 – Gráficos C/T vs. T do material (a) policristalino deste trabalho, (b) monocristalino de Mentink *et al.* [9] e (c) monocristalino de alta qualidade de Vališka *et al.* [12] do composto $U_4Ru_7Ge_4$. Verifica-se que as curvas em (a) e (b) possuem comportamentos semelhantes, ainda que o primeiro material seja de alta desordem e não monofásica. Por ser um material monocristalino de desordem desprezível, a curva em (c) possui uma segunda anomalia na região dentro da fase ferromagnética, em virtude de uma reorientação dos spins. Embora tenham comportamentos diferentes entre si, as temperaturas de Curie em (a) e em (c) estão associadas a pontos de inflexão nas curvas dos três gráficos. Figuras (a) e (c) vistas da Ref. [192].

mente, a temperatura de Curie encontrada na curva do calor específico deste trabalho é muito próxima àquela encontrada por esses autores, mas diferente daquelas obtidas por medições de transporte e magnéticas nos materiais policristalinos estudados por Lloret *et al.* [8], Colineau *et al.* [13] e Hidaka *et al.* [11] e também diferente daquela identificada no material monocristalino de alta qualidade de Vališka *et al.* [12]. Isso significa que a presença das fases espúrias teve uma importante influência no ordenamento dos momentos magnéticos da fase $U_4Ru_7Ge_6$, resultando em um T_C muito menor. Em contrapartida, observa-se na Figura 5.17a T [192] e na Figura 5.17c T [192] que as temperaturas de Curie estão associadas a pontos de inflexão nos gráficos C/T vs.. Conforme discutido na Seção 3.4, as medições no monocristal do trabalho de Mentink *et al.* [9] também não revelaram qualquer anomalia em decorrência da transição de reorientação de spin, esta envolvendo acoplamento magnetoelástico. É graças à desordem desprezível do monocristal de alta qualidade produzido por Vališka *et al.* [12] que a sutil transição de reorientação

dos momentos magnéticos no composto $U_4Ru_7Ge_6$ é observada.

Os resultados do calor específico em função da temperatura e campo magnético externo aplicado estão expostos na Figura 5.18. As curvas dessa figura correspondem à contribuição do calor específico total em função da temperatura apenas da fase principal. Verifica-se que a anomalia a baixa temperatura desaparece à medida que o campo magnético aumenta, deixando as curvas do calor específico para altos campos mais suaves. Isso comprova que a anomalia se trata de uma transição de ordenamento ferromagnético, uma vez que um campo magnético é o conjugado do parâmetro de ordem e destrói a transição de fase termodinâmica em ferromagnetos. Diferentemente, em antiferromagnetos, um campo magnético uniforme apenas muda a transição. É importante notar que nenhuma outra anomalia é observada à medida que o campo magnético aumenta. Tal análise é melhor vista no gráfico C/T vs. T^2 , apresentado na Figura 5.19a. Aqui, o forte aumento na curva em baixos campos magnéticos aplicados, indicando o ordenamento magnético e o desenvolvimento de γ , desaparece para campos maiores. Por outro lado, uma queda linear da curva, após a região de ordenamento ferromagnético, em torno de $T^2 = 7,67 K^2$, permanece, mostrando a forte dependência do calor específico com a temperatura (Ver o detalhe na inserção.). Observa-se que o coeficiente do termo linear do calor específico diminui exponencialmente com o campo magnético externo aplicado, como pode visto na Figura 5.19b. Tal comportamento é discutido mais adiante.

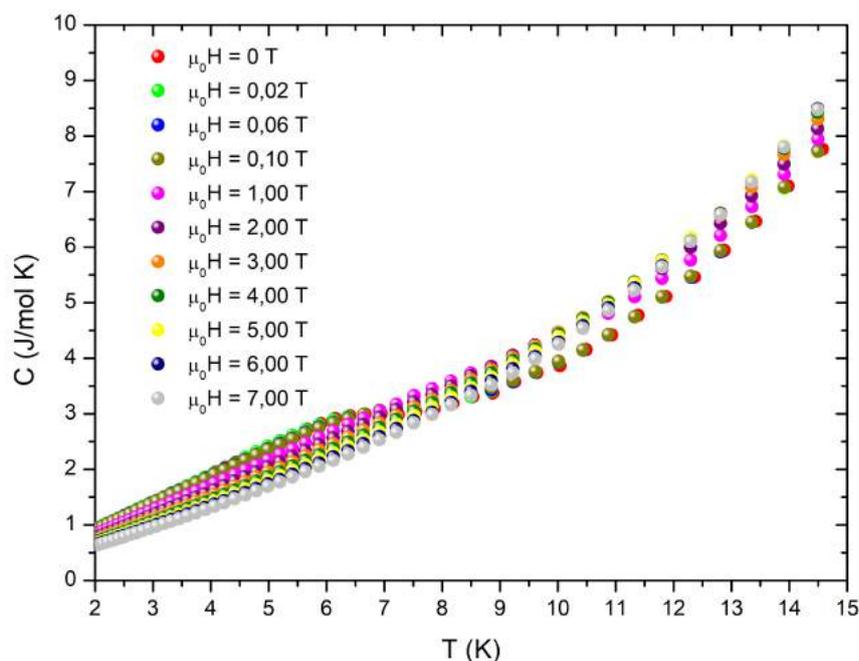
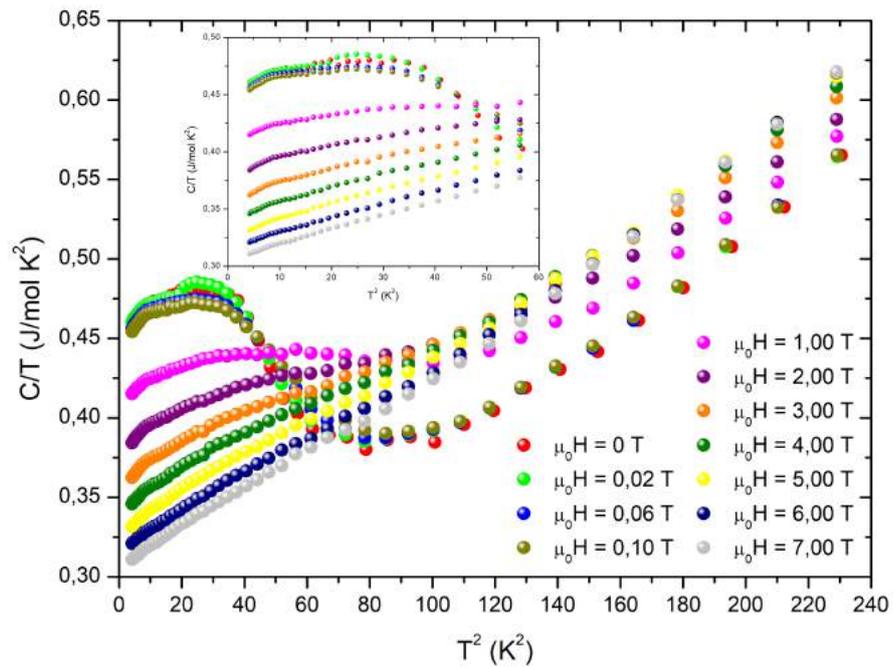
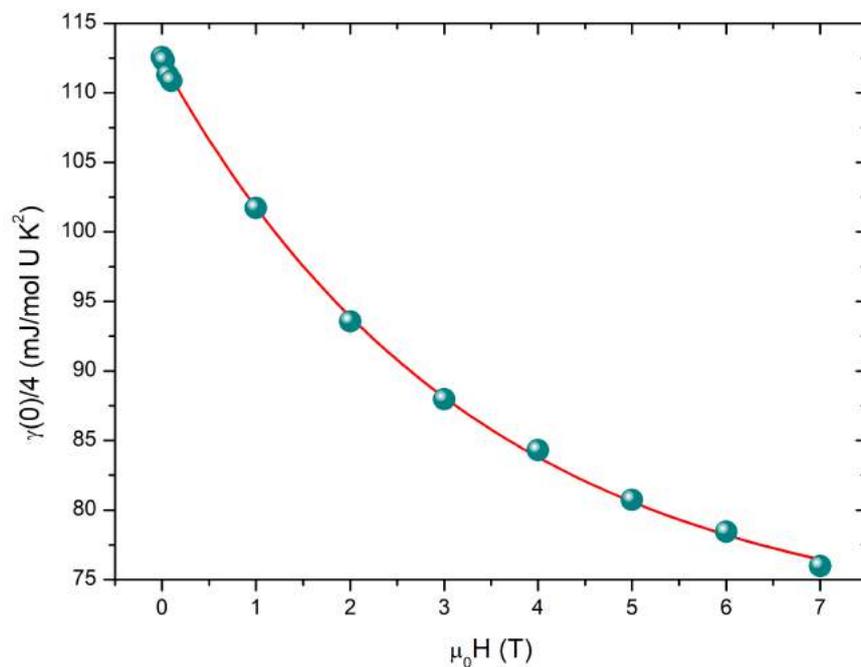


Figura 5.18 – Calor específico em função da temperatura para diversos campos magnéticos do composto $U_4Ru_7Ge_6$. Observa-se a destruição da transição ferromagnética com o aumento do campo e um comportamento linear a baixas temperaturas.



(a)



(b)

Figura 5.19 – (a) Gráfico C/T vs. T^2 da fase principal, $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$, para diversos campos magnéticos externos aplicados. A inserção mostra o detalhe da região de transição ferromagnética para evidenciar seu comportamento em função do campo magnético. (b) Comportamento do coeficiente $\gamma(0)$ obtido a partir do gráfico em (a) em função do campo magnético externo aplicado.

5.4 Caracterização magnética

Dependências de temperatura ZFC e FC da magnetização com campo de 100 Oe do composto $U_4Ru_7Ge_6$ [192], exibidas na Figura 5.20, revelaram que ambas as curvas coincidem e apresentam uma magnetização muito grande e um máximo muito amplo, o que significa que o sistema apresenta uma homogeneidade magnética. O fato de não haver diferença entre as curvas ZFC e FC também indica a presença de ordenamento ferromagnético de longo alcance, consistente com a literatura [9, 13], e ausência de fase *spin-glass*. Observa-se que o ponto de inflexão da curva, que corresponde à temperatura de Curie, ocorre em torno de 6,5 K. O ajuste da curva de magnetização FC abaixo da temperatura de Curie à lei de escala $M = C|T - T_C|^\beta$ revelou um expoente crítico $\beta = 1/2$, conforme a teoria de campo médio, e um $T_C \approx 7,18$ K. A inserção mostra o detalhe do inverso da suscetibilidade dc , χ_{dc} ($\equiv M/H$), do composto $U_4Ru_7Ge_6$ no regime paramagnético. Aqui, a temperatura de transição, identificada por uma seta, é $T_C = 6,5$ K. Nota-se que essa curva sofre uma instabilidade acima de 16 K que aumenta à medida que a temperatura aumenta, em virtude da presença das fases espúrias. Conforme discutido no Apêndice D, as fases Ru_2Ge_3 e γ -U são, respectivamente, diamagnética e paramagnética. Assim sendo,

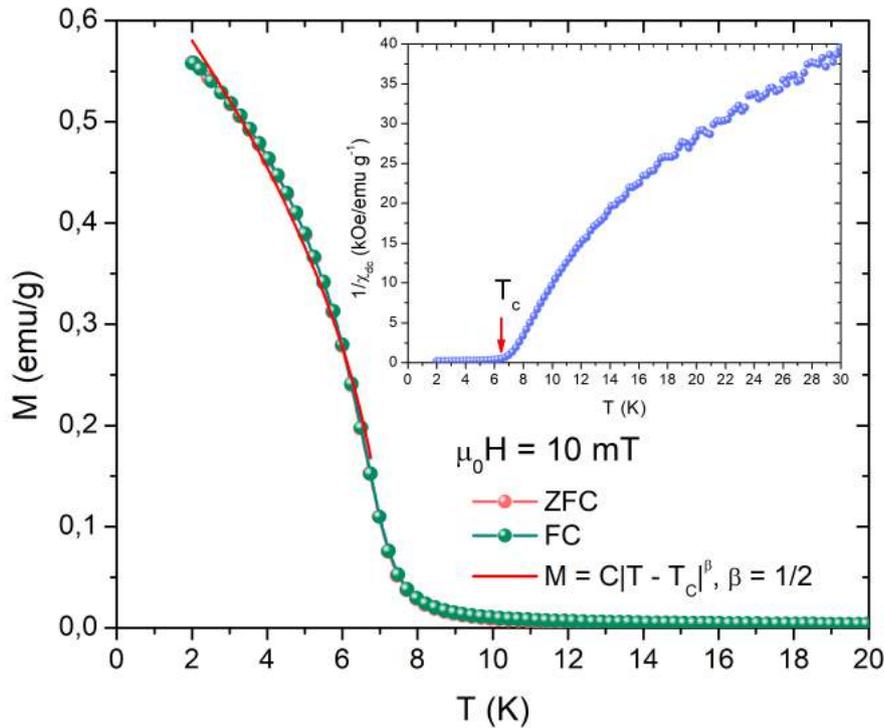


Figura 5.20 – Dependência das magnetizações espontâneas ZFC e FC, em 100 Oe, com a temperatura do composto $U_4Ru_7Ge_6$ [192]. A linha sólida é o ajuste da curva de magnetização FC abaixo de T_C à lei de escala, cujo expoente crítico é $\beta = 1/2$. A inserção exhibe o detalhe do inverso de χ_{dc} no regime paramagnético, de onde é identificado $T_C = 6,5$ K.

era esperado que a fase principal ferromagnética governasse o comportamento das curvas dos gráficos da figura da amostra $\text{U:Ru:Ge} = 1:2:2$.

Para um melhor estudo da caracterização por magnetização, os gráficos de Arrott padrão (campo médio), H/M vs. M^2 , e o gráfico das formas de escala seguindo a equação de estado magnética, \mathfrak{h} vs. \mathfrak{m} , foram plotados, conforme mostram as Figuras 5.21–5.22, afim de obter com precisão o valor de T_C e afirmar a classe de universalidade da transição de fase magnética do composto como campo médio. A partir da análise do primeiro gráfico, exibido na Figura 5.21, observa-se que a isoterma M^2 a 6,5 K corresponde a uma reta, confirmando que esta é a temperatura de Curie. Embora Lloret *et al.* [8] tenham determinado diferentes valores de T_C em dois pedaços distintos da sua amostra policristalina, na faixa de 10–13 K, verifica-se que isso não ocorreu aqui: Os valores de T_C obtidos tanto na caracterização por magnetização quanto por calor específico, nos quais pedaços desiguais da amostra foram usados, são idênticos. O gráfico do campo magnético externo escalado em função da magnetização escalada também reafirmou $T_C = 6,5$ K. O gráfico \mathfrak{h} vs. \mathfrak{m} foi plotado com os expoentes críticos de Ising e Heisenberg para $d = 3$ e de campo médio, dados pela Tabela 2.1, conforme visto na Figura 5.22. De acordo com a lei de escala abordada na Subseção 2.2.4, as formas de escala são definidas como $\mathfrak{h} \equiv H/|t|^{\gamma+\beta}$ e $\mathfrak{m} \equiv M/|t|^\beta$, em que $t \equiv (T - T_C)/T_C$ é a temperatura reduzida. Nota-se que o gráfico da Figura 5.22c assegura a classe de universalidade da transição ferromagnética do sistema $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ como campo médio: as isotermas colapsam em dois ramos da curva universal.

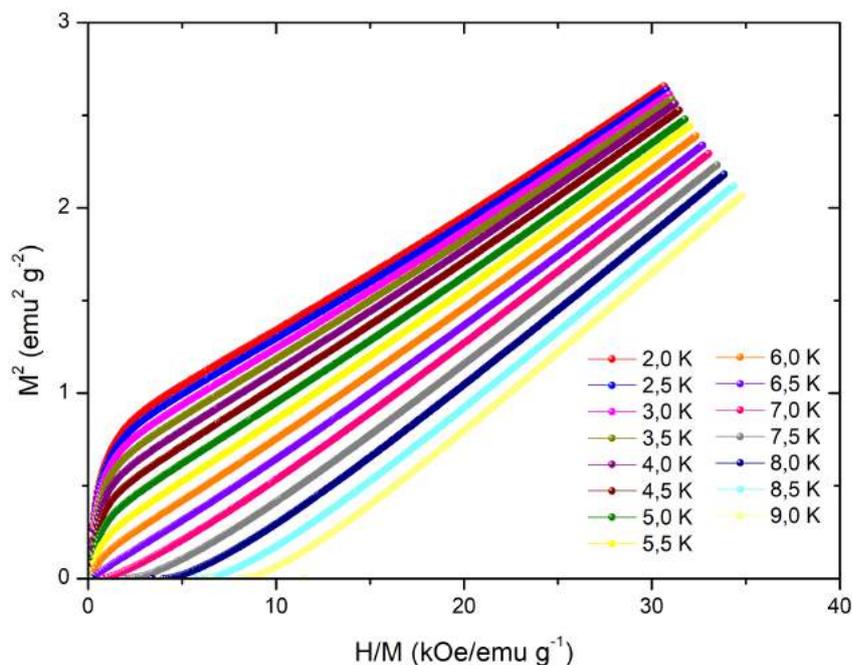
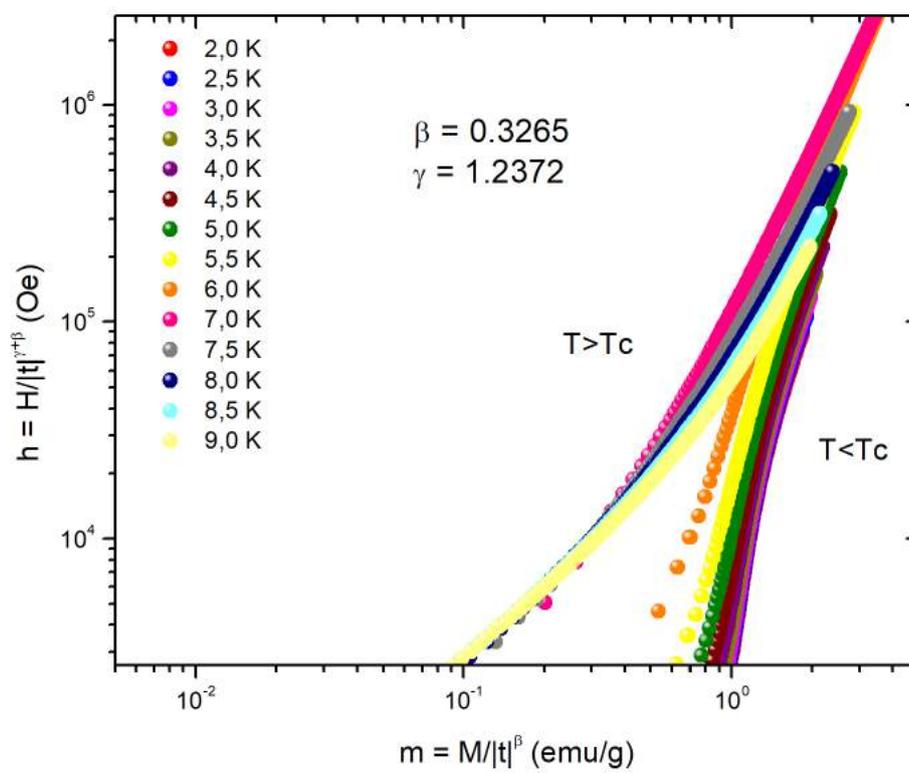
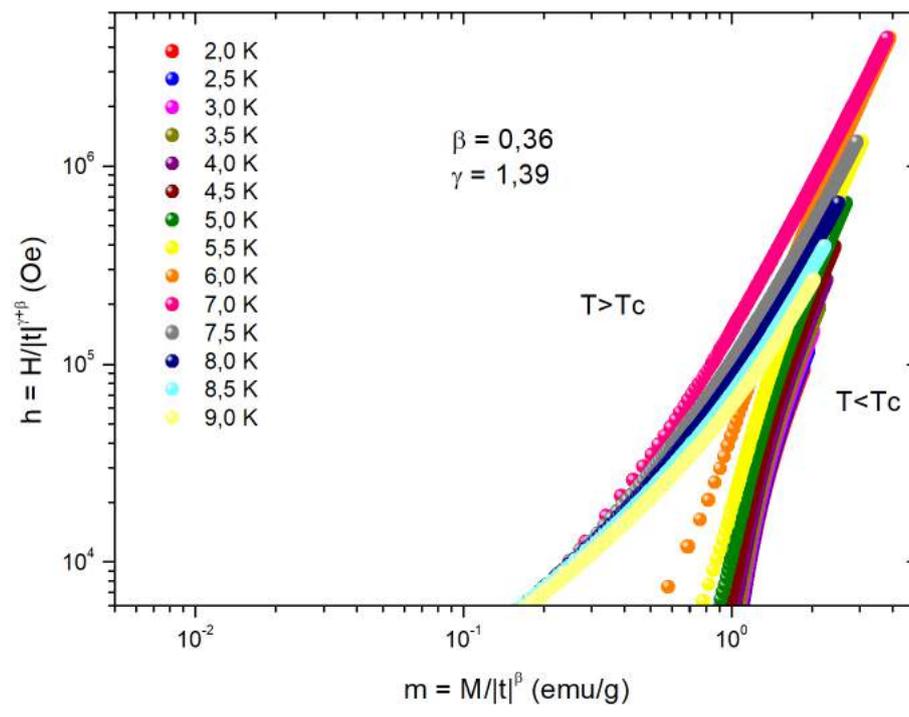


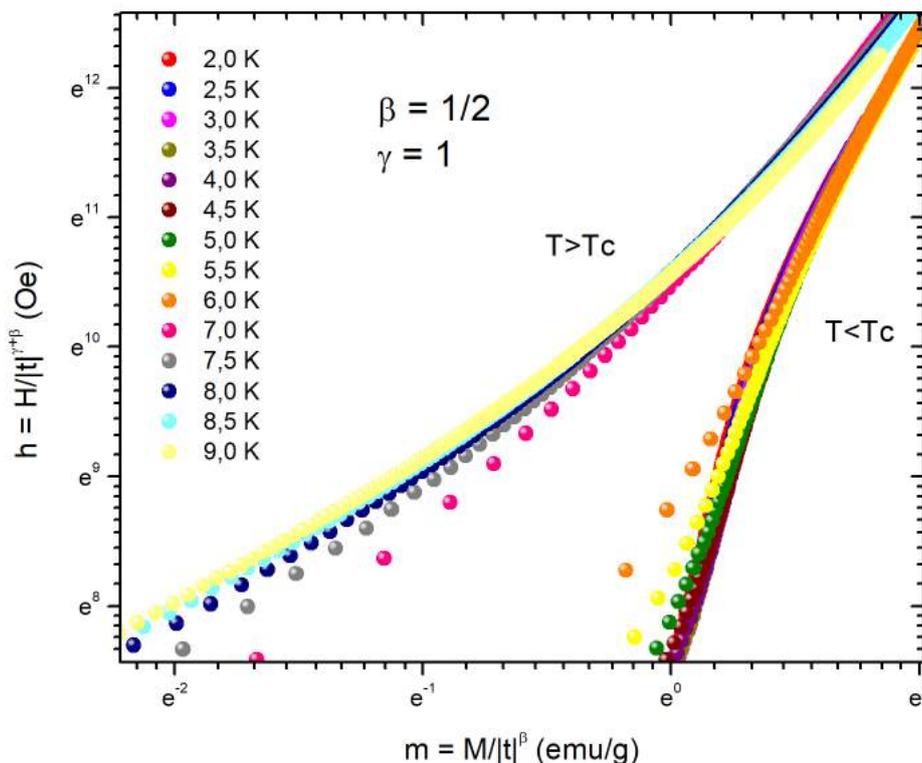
Figura 5.21 – Gráficos de Arrott padrão dos dados de magnetização do composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$, no qual determina $T_C = 6,5$ K.



(a)



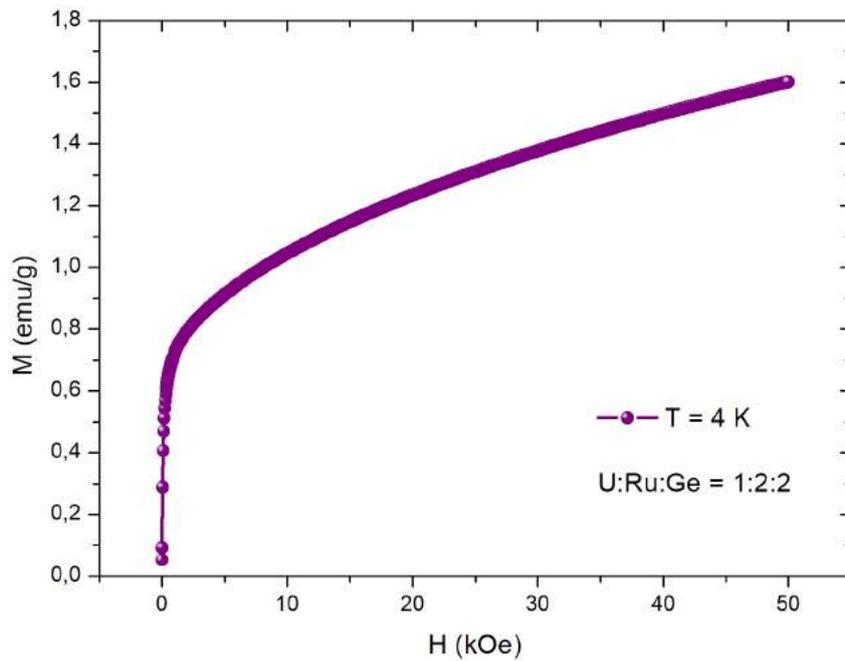
(b)



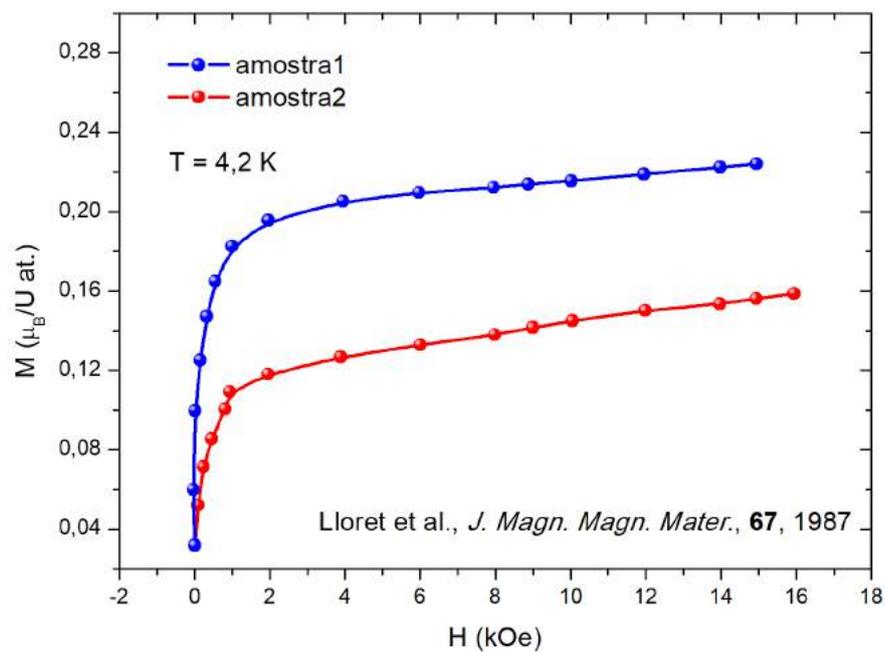
(c)

Figura 5.22 – Gráficos de escala seguindo a equação de estado magnética, h vs. m , para as seguintes classes de universalidade: (a) Ising ($d = 3$), (b) Heisenberg ($d = 3$) e (c) campo médio. Em (c), observa-se o colapso das isotermas acima e abaixo de $T_C = 6,5$ K em um dos dois ramos da curva universal.

A magnetização em função do campo magnético a $T = 4$ K, medida até 50 kOe, apresentou uma curva com uma forte contribuição paramagnética, conforme visto na Figura 5.23a. Isso é facilmente constatado ao comparar com os resultados de Lloret *et al.* [8], estes digitalizados e exibidos na Figura 5.23b. A forte contribuição paramagnética vem da presença da fase γ -U na amostra, uma vez que esta superconduz apenas abaixo de 1,4 K. Como dito na Seção 3.4 e visto na Figura 5.23b, Lloret *et al.* [8] observaram que existe uma diferença de valores na dependência da magnetização com o campo aplicado. Isso também foi constatado neste trabalho, como exibe a Figura 5.24. Aqueles autores afirmaram que a magnetização é muito sensível à orientação dos cristalitos nos diferentes pedaços da amostra, o que sugere que o composto $U_4Ru_7Ge_6$ seja muito anisotrópico; todavia, isso contradiz o trabalho de Vališka *et al.* [12], cujo material é um monocristalino de alta qualidade. Na Figura 5.24, também é verificado que ambos os *loops* de histerese (medidos até 6 kOe) são bastante estreitos a $T = 4$ K. A dependência de temperatura da magnetização do segundo pedaço da amostra também revelou $T_C \approx 6,5$ K, conforme visto no gráfico $1/\chi_{dc}$ vs. T , medido em 100 Oe e exibido na Figura 5.25.



(a)



(b)

Figura 5.23 – (a) Magnetização em função da temperatura a 4 K, medido até 50 kOe, do composto $U_4Ru_7Ge_4$. (b) Gráficos M vs. H a 4,2 K do material policristalino do composto $U_4Ru_7Ge_4$ da literatura [8] digitalizados no Plot Digitizer.

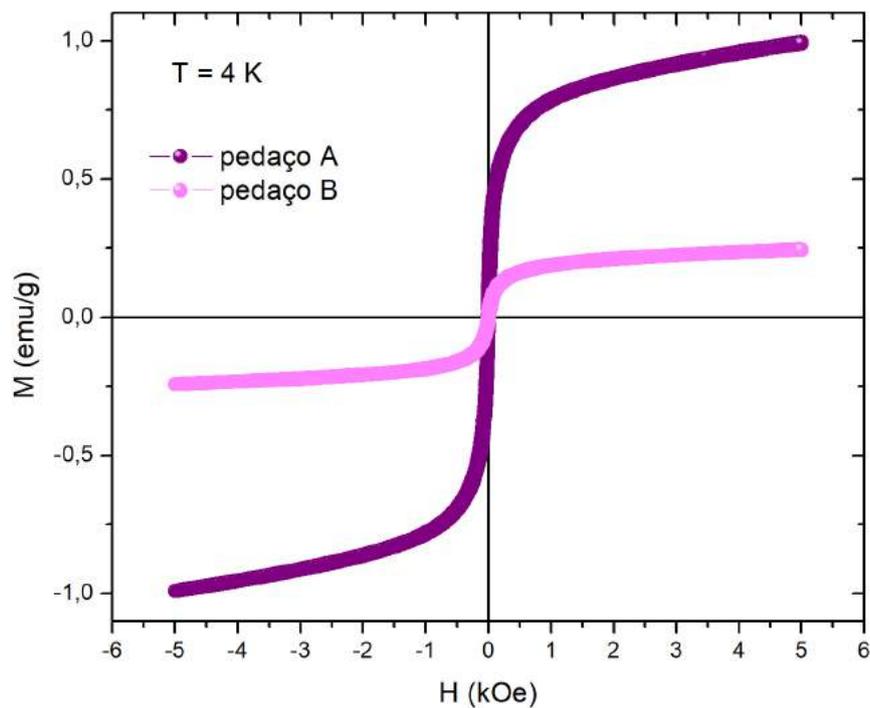


Figura 5.24 – Comparação dos *loops* de histerese a 4 K, medidos até 6 kOe, de dois pedaços distintos da amostra.

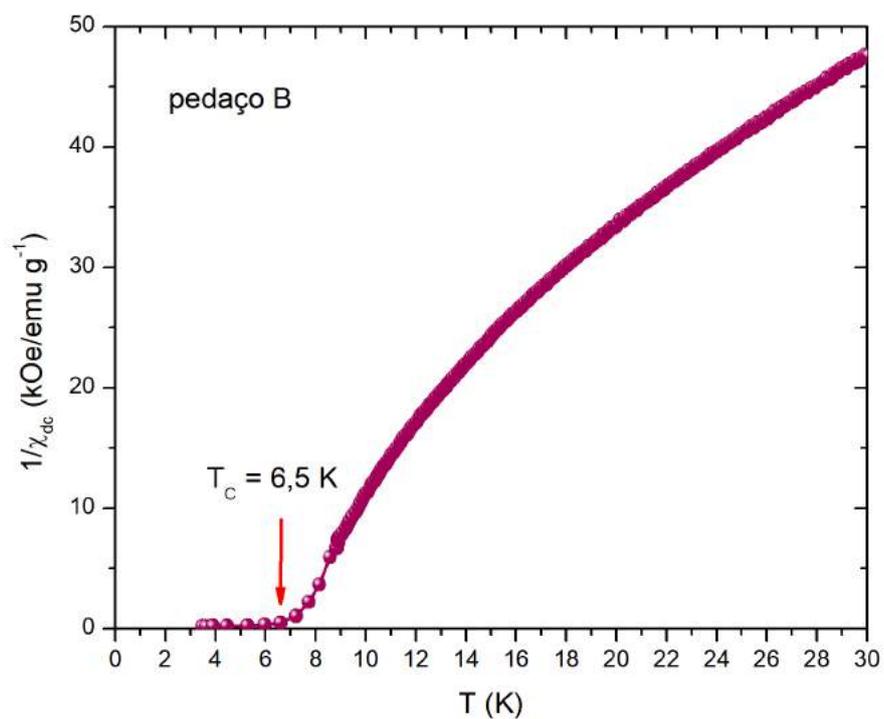


Figura 5.25 – Inverso da suscetibilidade *dc* em função da temperatura, medido em 100 Oe, de um segundo pedaço da amostra, no qual se identifica $T_C = 6,5$ K.

Curvas de magnetização medidas até 50 kOe para diversas temperaturas são mostradas na Figura 5.26. Aqui, observa-se que todas as curvas abaixo de $T_C = 6,5$ K possuem uma forte contribuição paramagnética, em decorrência da presença da fase γ -U na amostra. A inserção exhibe o detalhe dos *loops* de histerese ferromagnética medidos a 2, 4 e 6,5 K e em até 6 kOe, os quais indicam um baixo valor de campo coercitivo ($H_c = 6,8$ Oe a 2 K). É possível acompanhar o comportamento dos *loops* de histerese com a temperatura, vistos na Figura 5.27, para observar melhor a não saturação dessas isotermas. Isso ocorre não só em consequência do caráter itinerante do ferromagnetismo do composto $U_4Ru_7Ge_6$, como também da forte contribuição paramagnética da fase secundária γ -U. Por essa razão, não é possível calcular a magnetização de saturação, M_{sat} , por extrapolação linear da magnetização (região de alto campo) *versus* o inverso do campo magnético para $1/H \rightarrow 0$, de acordo com a *lei de aproximação à saturação*⁵ [198]. A magnetização espontânea, M_s , foi melhor estimada no gráfico de Arrott (Figura 5.21), no qual uma reta foi extrapolada a partir de campos altos, para encontrar M^2 . Assim, a $T = 2$ K, $M_s \approx 0,78$ emu/g.

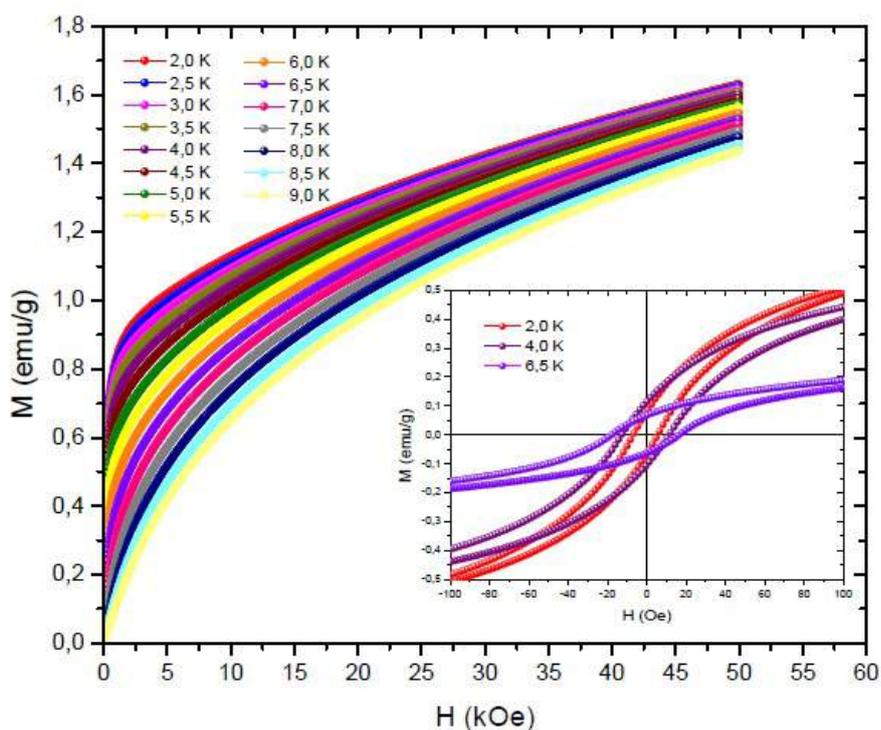


Figura 5.26 – Isotermas de magnetização medidas até 50 kOe da fase $U_4Ru_7Ge_6$, nas quais se observa a contribuição paramagnética, devido à fase γ -U, abaixo de $T_C = 6,5$ K. A inserção exhibe o detalhe dos *loops* de histerese ferromagnética a 2, 4 e 6,5 K medidos até 6 kOe, indicando um baixo valor de campo coercitivo.

⁵ A *lei de aproximação à saturação* (LAS) é usada para estimar a magnetização de saturação de *loops* de histerese que possuem saturação pobre, isto é, que não saturam completamente. Entretanto, o procedimento está incorretamente aplicado se a amostra e a curva M *vs.* H contêm contribuições paramagnética ou antiferromagnética. Por essa razão, a amostra deve ser um material ou ferromagnético ou ferrimagnético puro.

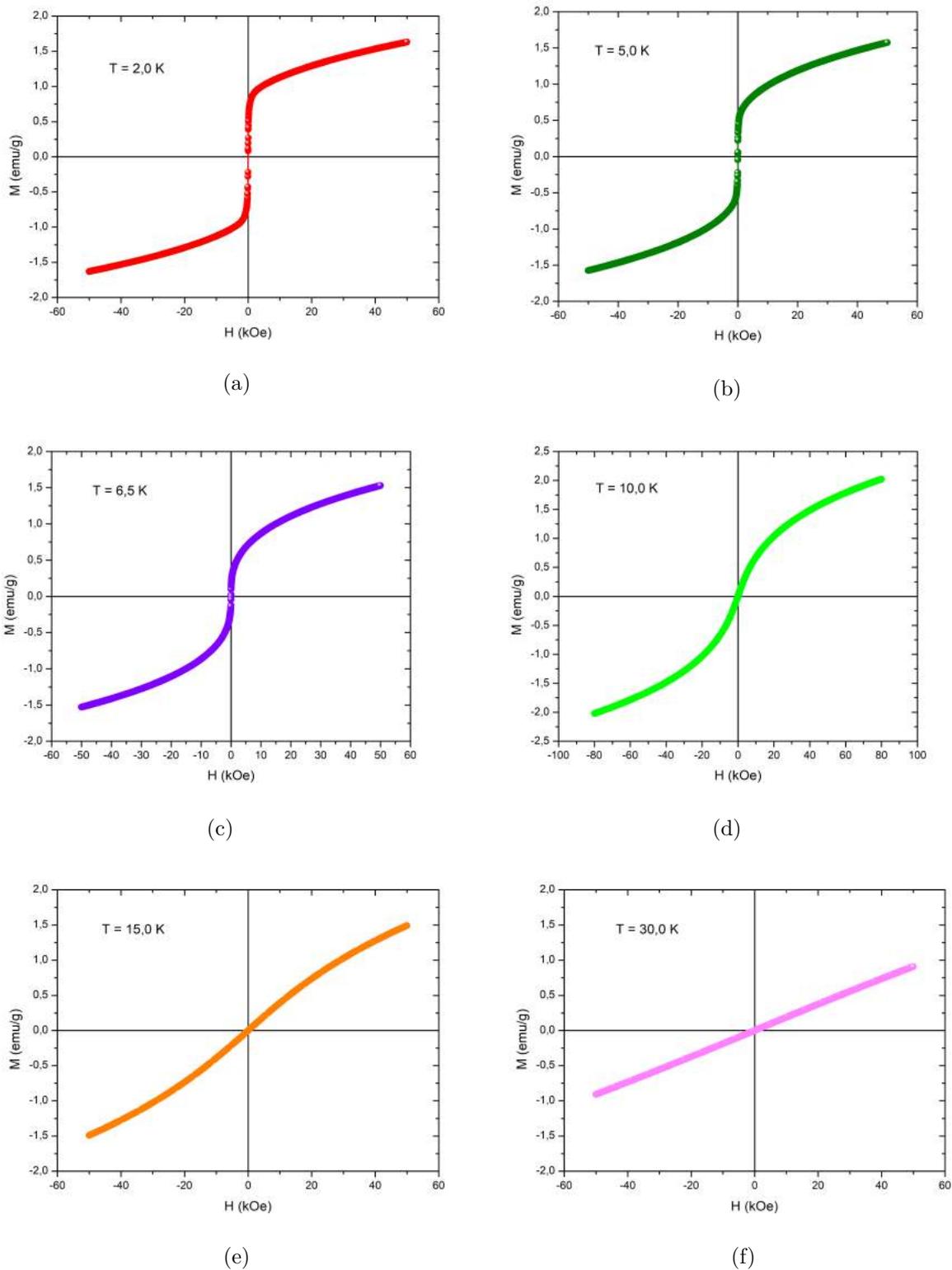


Figura 5.27 – *Loops* de histerese a (a) 2, (b) 5 (c) 6,5 (d) 10, (e) 15 e (f) 30 K medidos até 50 kOe e até 80 kOe da fase $U_4Ru_7Ge_6$. Dentro da fase ferromagnética, nota-se que os *loops* não saturam, devido à forte contribuição paramagnética da fase espúria γ -U somada ao caráter itinerante do ferromagnetismo do composto $U_4Ru_7Ge_6$.

A Figura 5.28 apresenta as curvas da suscetibilidade magnética ac , χ_{ac} , em função da temperatura da amostra para dois valores de frequência⁶: 3 kHz e 5 kHz, medidas em $H_{dc} = 500$ Oe e $H_{ac} = 10$ Oe. Nota-se que ambas as curvas apresentam dois comportamentos: o primeiro ferromagnético seguido de uma subida a partir de $T = 5,4$ K. Embora o composto Ru_2Ge_3 apresente um aumento significativo abaixo de 50 K em sua curva de suscetibilidade, conforme discutido no Apêndice D, não há uma transição magnética nessa região. Quanto à fase secundária γ -U, esta torna-se um supercondutor tipo I a 1,4 K, como já dito. Isso significa que a segunda subida nas curvas se trata do comportamento paramagnético dessa fase espúria. Verifica-se, ainda, que a suscetibilidade dinâmica não é sensível aos valores de frequência adotados, uma vez que ambas as curvas se sobrepõem perfeitamente. O pico ocorre a 7,2 K, identificado como a temperatura de Curie⁷.

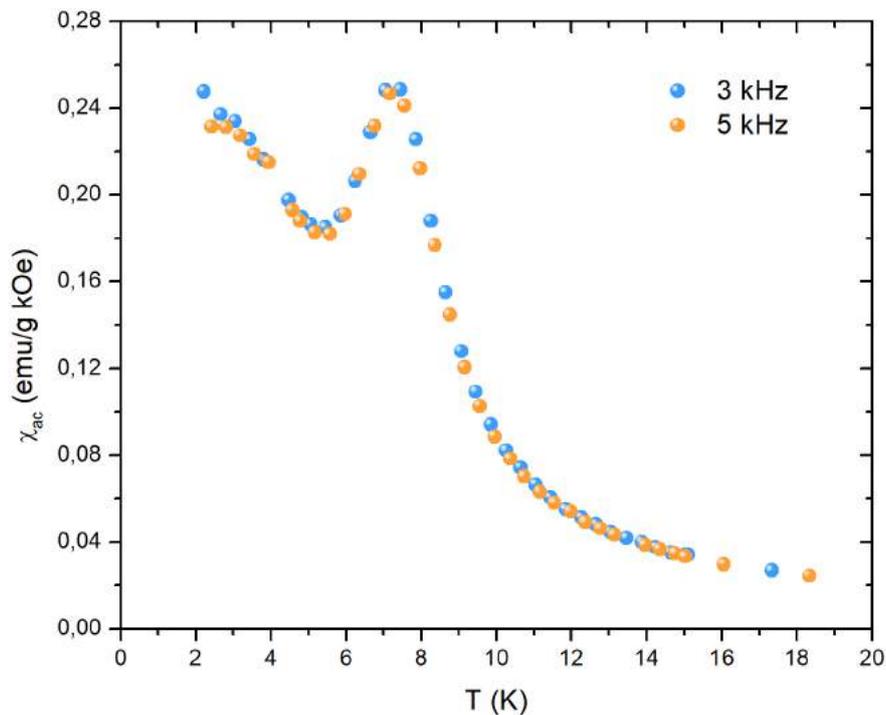


Figura 5.28 – Suscetibilidade magnética ac em função da temperatura da amostra $\text{U:Ru:Ge} = 1:2:2$, medida em $H_{dc} = 500$ Oe e $H_{ac} = 10$ Oe nas frequências 3 kHz e 5 kHz. Observe o comportamento da transição ferromagnética da fase principal $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ e uma segunda subida na suscetibilidade em ambas as frequências. Esse segundo aumento na suscetibilidade corresponde a um comportamento paramagnético, graças à presença da fase γ -U na amostra.

⁶ Não foi possível realizar medidas de suscetibilidade ac em frequências mais baixas, devido à presença de fases espúrias na amostra. Em frequências que variam em diversos Hz, a suscetibilidade ac é comparável à suscetibilidade dc . No limite de baixa frequência onde a medição ac é semelhante à medição dc , a componente real, χ' , é a inclinação da curva $M(H)$ [199]. A frequência de operação máxima da medição ac está na faixa de, aproximadamente, 100 kHz [200].

⁷ O pedaço de amostra usado nas medidas de suscetibilidade dinâmica foi a mesma usada nas medidas de magnetização dc .

As curvas do inverso da suscetibilidade magnética ac em função da temperatura para ambas as frequências, mostradas na Figura 5.29, revelam que a suscetibilidade segue uma lei de Curie-Weiss acima de T_C até 20 K para $f = 3$ kHz e até 40 K para $f = 5$ kHz. Acima desses valores de temperatura, as curvas se tornam instáveis, em razão da presença das fases espúrias na amostra. Da lei de Curie-Weiss e dado que:

$$C = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B} \quad (5.2)$$

[201], foram extraídos os valores do momento magnético efetivo, μ_{eff} , e da temperatura de Curie-Weiss, θ_{CW} , para cada frequência⁸ [39]:

- $f = 3$ kHz: $\mu_{eff} \approx 2,14\mu_B/\text{f.u.}$, $\theta_{CW} = 6,8$ K [192];
- $f = 5$ kHz: $\mu_{eff} \approx 2,14\mu_B/\text{f.u.}$, $\theta_{CW} = 7,07$ K.

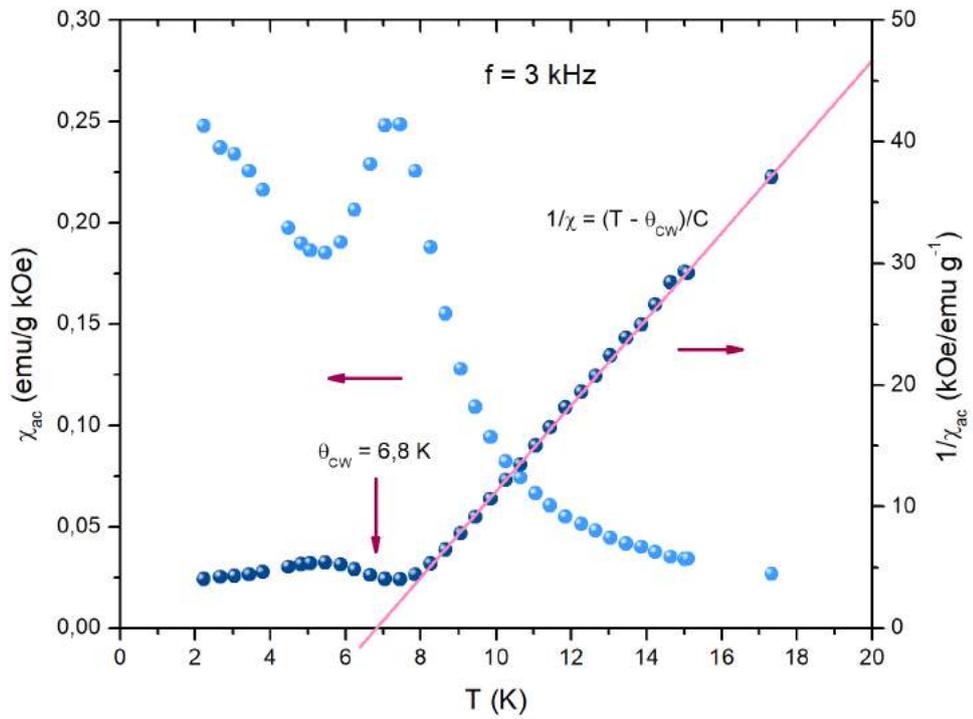
Tal valor de μ_{eff} é menor do que o momento efetivo para o íon livre de urânio: $3,58\mu_B$ na configuração $5f^2$ ou $3,62\mu_B$ na configuração $5f^3$. (A Tabela 5.3 traz o momento magnético efetivo para os íons livres de urânio.) Comparando com a literatura, vê-se que o μ_{eff} calculado acima é maior que o valor de $0,2\mu_B/U$ obtido da magnetização de saturação em altos campos magnéticos [9] e menor que o valor de $2,54\mu_B/U$ extraído do comportamento de Curie-Weiss da suscetibilidade a altas temperaturas ($300 \text{ K} \lesssim T \lesssim 500 \text{ K}$) [8], que é igual ao valor do íon livre na configuração $5f^1$. É interessante que a temperatura de

⁸ Numericamente, a tentativa de subtrair as contribuições das demais fases foram efetuadas nos cálculos:

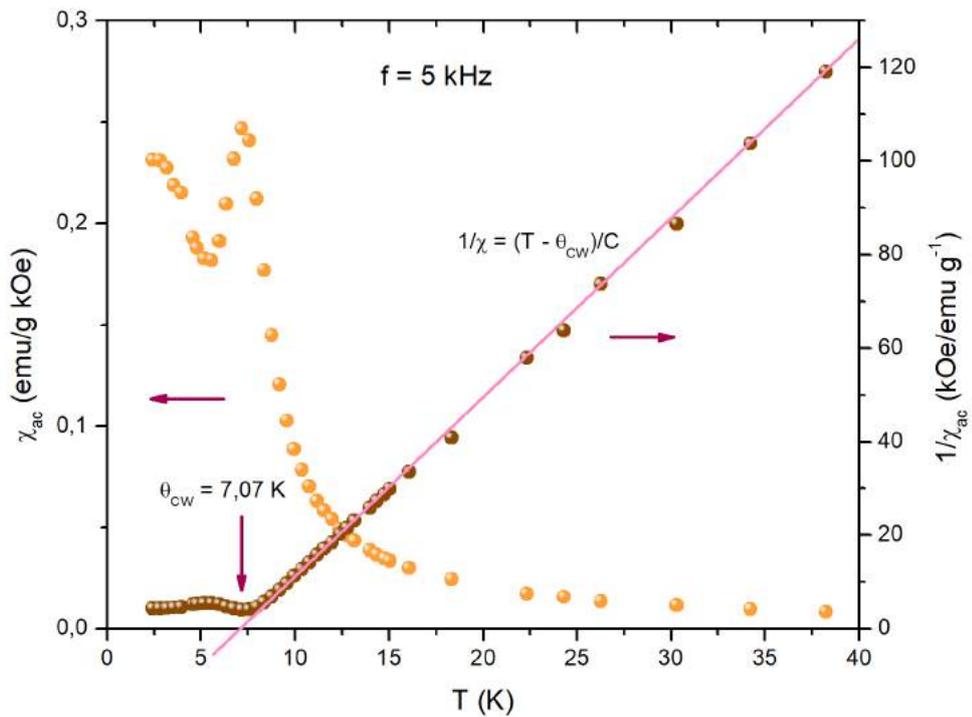
$$\begin{array}{c} \text{soma do peso molecular das três fases} \\ \hline \text{peso molecular total} = 2753,44455 \text{ g/mol} \\ \Downarrow \\ \hline 78,06\% \text{ do peso molecular total} = \text{peso molecular atribuído à fase principal} = 2149,33881573 \text{ g/mol} \\ \hline \text{percentual do peso molecular total} \\ \text{atribuído à fase principal} \end{array}$$

$$1 \text{ f.u.} = \frac{\text{peso molecular atribuído à fase principal}}{\text{número de Avogadro}} = \frac{2149,33881573}{6,022 \cdot 10^{23}} = 356,91445 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$1 \text{ f.u.} = N^{-1} \implies N = \frac{1}{356,91445 \cdot 10^{-23}} \text{ g}^{-1}$$



(a)



(b)

Figura 5.29 – Suscetibilidade *ac* e seu inverso em (a) $f = 3 \text{ kHz}$ e em (b) $f = 5 \text{ kHz}$ da amostra $\text{U:Ru:Ge} = 1:2:2$. A linha sólida é o *fit* da lei de Curie-Weiss.

Curie-Weiss, θ_{CW} , indicada por uma seta na Figura 5.29, é muito próxima a $T_C = 7,2$ K obtida a partir do pico das curvas de χ_{ac} vs. T de ambas as frequências. Esse comportamento de campo médio é consistente com o grande momento do urânio em uma estrutura cúbica e indica que as flutuações ferromagnéticas são importantes próximas à temperatura de Curie. Ademais, nota-se uma leve variação em ambas as curvas do inverso da suscetibilidade abaixo de θ_{CW} , seguido de um comportamento quase linear não nulo - ou seja, paramagnético -, que coincide com a região da segunda subida na curva de χ_{ac} em função da temperatura.

Tabela 5.3 – Momento magnético efetivo, μ_{eff} , para os íons livres de urânio (U: [Rn] $5f^36d^17s^2$).

Estado de oxidação	Configuração	$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$
U ⁺	$5f^37s^2$	$3,62\mu_B$
U ²⁺	$5f^4$	$2,68\mu_B$
U ³⁺	$5f^3$	$3,62\mu_B$
U ⁴⁺	$5f^2$	$3,58\mu_B$
U ⁵⁺	$5f^1$	$2,54\mu_B$

Separando a suscetibilidade total nas suas componentes real, χ' , e imaginária, χ'' , para ambas as frequências, vistas na Figura 5.30, é possível analisar melhor a curva da suscetibilidade magnética ac , posto que χ' e χ'' são muito sensíveis a mudanças de fase termodinâmicas e são frequentemente usados para medir temperaturas de transição [199]. Comparando as curvas de χ_{ac} e de χ' , verifica-se que a suscetibilidade dinâmica total é reproduzida na sua parte real, o que significa que as frequências adotadas estão dentro do limite onde as medições ac e dc são comparáveis. Ademais, a componente χ' revela a transição de ordenamento em materiais magnéticos. Já a componente χ'' está relacionada a perdas devido à energia absorvida do campo, estas em razão a efeitos de relaxação [200]; portanto, indica processos dissipativos no material [199]. Analisando a curva da componente imaginária, nota-se um aumento iniciando a 5,4 K, aproximadamente, e ganhando força a 4 K, como indicam as linhas sólidas em preto. Em materiais ferromagnéticos, uma suscetibilidade imaginária não nula pode corresponder a movimentos irreversíveis das paredes de domínios magnéticos ou à absorção devido a um momento permanente [199]. Assim, entende-se que efeitos de relaxamento, certamente devido à presença de fases espúrias, também contribuem para o segundo aumento nas curvas da susceptibilidade dinâmica para as frequências de 3 kHz e 5 kHz.

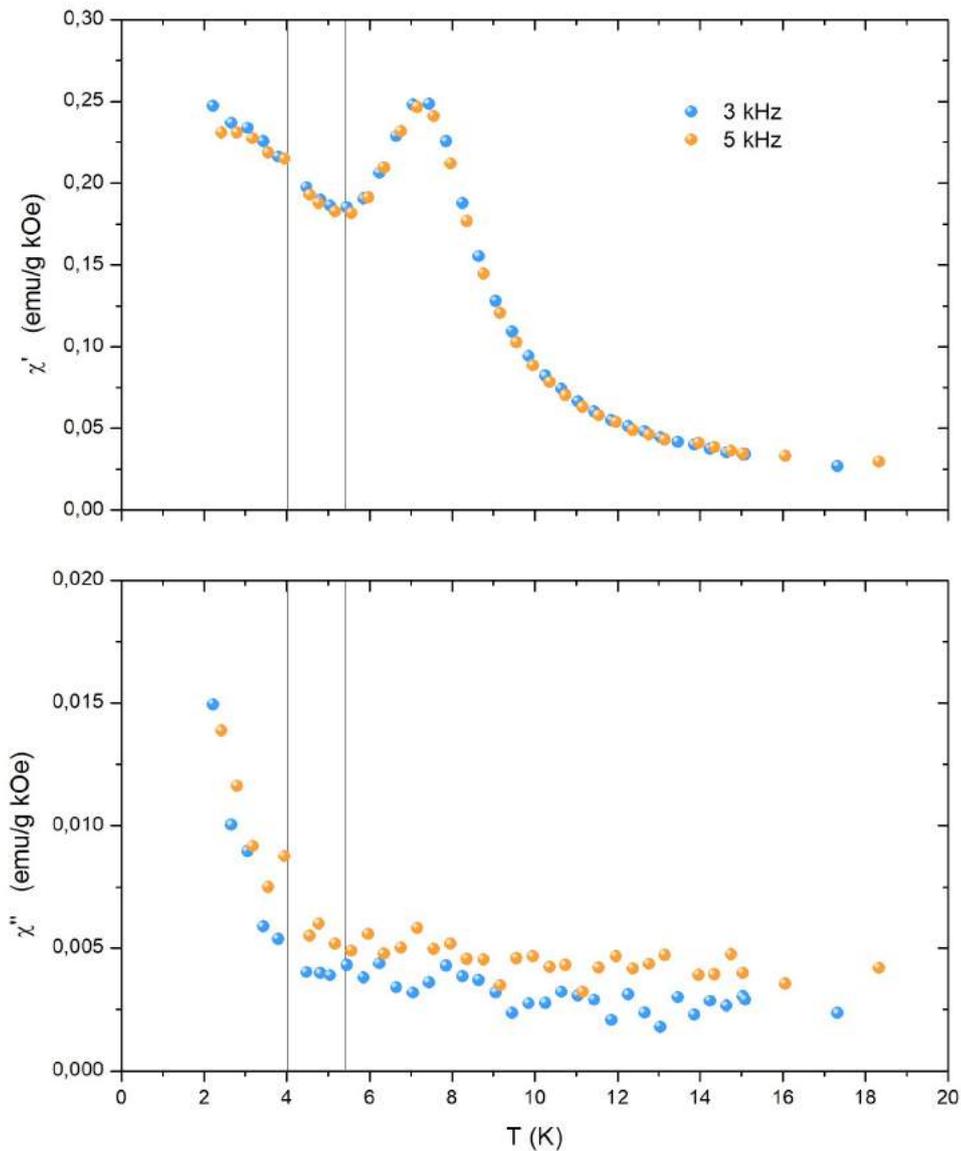


Figura 5.30 – Partes real, χ' , e imaginária, χ'' , da suscetibilidade magnética *ac* em função da temperatura em $f = 3$ kHz e $f = 5$ kHz da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2. A parte real revela a transição magnética, enquanto a parte imaginária corresponde a efeitos de relaxação. Examinando esses gráficos, entende-se que tanto o paramagnetismo da fase γ -U quanto os efeitos de relaxação, certamente devido à presença de fases espúrias, contribuem para o aparecimento de um segundo aumento na curva da suscetibilidade *ac* da fase $U_4Ru_7Ge_6$ para as frequências de 3 kHz e 5 kHz entre 2 e 5,4 K.

5.5 Caracterização elétrica a pressão ambiente e campo magnético externo nulo

Embora o material policristalino produzido seja polifásico, as curvas da resistividade elétrica a pressão ambiente não apresentaram instabilidade e/ou anomalias devido à presença de múltiplas fases. Conforme apresenta a Figura 5.31, gráfico da resistividade normalizada em função da temperatura a pressão ambiente e em campo magnético nulo⁹ da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2, a curva é dominada pelo comportamento da fase principal, U₄Ru₇Ge₆. Comparando essa curva com aquela do material policristalino de Lloret *et al.* [8], vista na Figura 3.6a, nota-se que a resistividade traz as mesmas características:

- permanece quase constante entre 200 e 300 K;
- decresce rapidamente, em seguida, com a diminuição da temperatura;
- tem uma clara indicação de um ordenamento magnético a baixas temperaturas, como mostra o detalhe na inserção (para esse pedaço da amostra, $T_C = 6,5$ K);
- decresce de forma mais significativa na fase ferromagnética, sendo descrita por:

$$\rho = \rho_0 + AT^2 \quad (5.3)$$

No entanto, ao comparar com a curva da resistividade em função da temperatura do monocristalino de Mentink *et al.* [9], vista na Figura 3.6b, não foi verificado nenhum máximo a altas temperaturas, conforme investigaram esses autores a $T = 296$ K. Ao analisar as curvas de Hidaka *et al.* [11] e Vališka *et al.* [12], respectivamente, Figura 3.12a e Figura 3.15, tal máximo também não é observado.

⁹ Tal gráfico foi obtido no Cryomech, modelo PT410, visto na figura abaixo. Esse é um sistema que não utiliza líquidos criogênicos (*cryofree*) tipo “cabeça fria”, que pode atingir temperaturas de até 2,8 K, onde medidas de resistividade elétrica em função da temperatura podem ser realizadas também a altas pressões hidrostáticas (em células tanto de 25 quanto de 35 kbars). O pedaço da amostra dessa medida foi o mesmo usado nas medições de magnetização e suscetibilidade dinâmica.



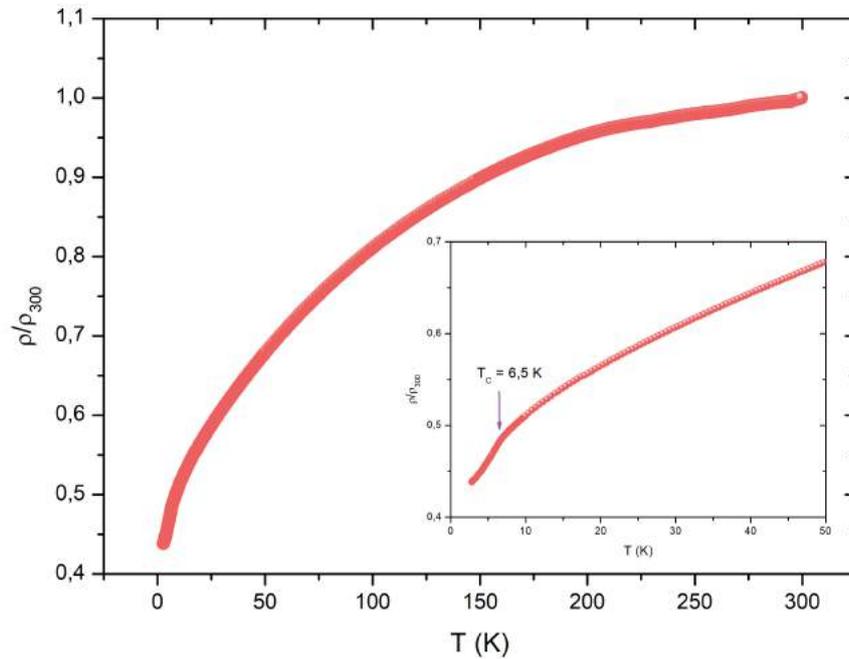
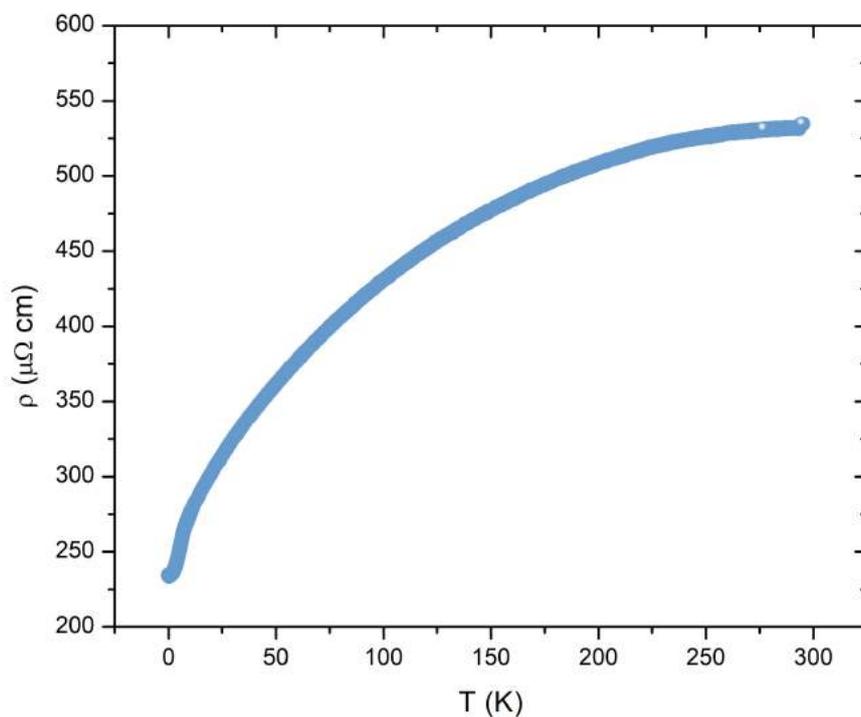


Figura 5.31 – Resistividade elétrica reduzida em função da temperatura, medida de 2,8 a 300 K a pressão ambiente e campo nulo, da amostra $\text{U:Ru:Ge} = 1:2:2$. Observa-se que o comportamento da curva é dominada pela fase principal $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$. Nota-se uma torção na curva a baixas temperatura, expondo uma transição ferromagnética, melhor vista na inserção, a $T_C = 6,5$ K.

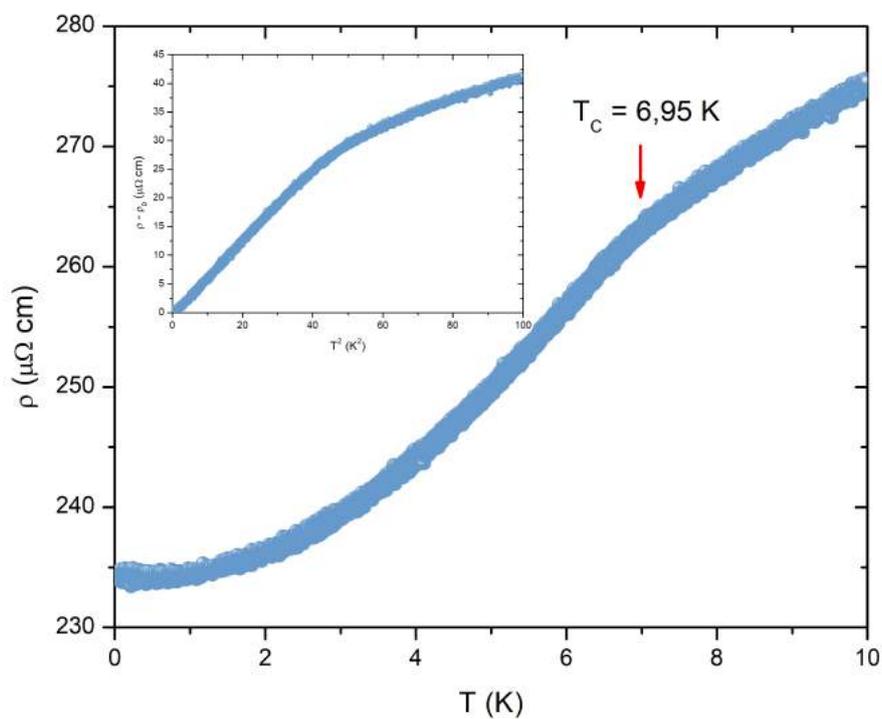
Salvo o comportamento da curva da resistividade elétrica em função da temperatura da amostra $\text{U:Ru:Ge} = 1:2:2$ ser dominada pela fase principal, $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$, a presença de fases espúrias elevou o grau de desordem da amostra de forma significativa. Conforme discutido na Seção 3.4, o material policristalino do composto é classificado como um sistema intermediário, dado pelo valor da resistividade residual, ρ_0 . A Figura 5.32a exibe a resistividade em função da temperatura da amostra, medida de $\sim 0,1$ a 300 K. A pressão ambiente, a resistividade residual, ρ_0 , e a taxa de resistividade residual, RRR , esta definida como:

$$RRR \equiv \frac{\rho_{300K}}{\rho_0}$$

foram, respectivamente, $\sim 233,8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ e $\sim 2,3$. Tais valores são bastante diferentes daqueles encontrados por Hidaka *et al.* [11]; ademais, RRR é muito pequena, o que revela uma qualidade muito baixa da amostra. Em contrapartida, a alta desordem não influencia no valor da temperatura de Curie, T_C . O detalhe da curva que mostra a transição ferromagnética é apresentada na Figura 5.32b, onde vê-se que $T_C = 6,95$ K, valor muito próximo daquele do pedaço anterior, cuja curva é mostrada na Figura 5.31. A inserção exibe o gráfico $\rho - \rho_0$ vs. T^2 , para deixar em evidência o coeficiente do termo T^2 no estado



(a)



(b)

Figura 5.32 – (a) Gráfico ρ vs. T de outro pedaço da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2: Nota-se uma alta desordem devido à sua condição de material polifásico. (b) Detalhe da curva da resistividade em (a): Transição ferromagnética a $T_C = 6,95$ K. Na inserção, o gráfico $\rho - \rho_0$ vs. T^2 .

ferromagnético a baixas temperaturas (Ver Equação 5.3.).

É interessante analisar que a alta desordem da amostra varia em cada pedaço, como pode visto na Figura 5.33. Aqui, as curvas da resistividade elétrica em função da temperatura de três diferentes pedaços da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2 são observadas, sendo aquele nomeado como *pedaço 1* o mesmo da curva da Figura 5.32. Apesar da diferença de desordem entre os pedaços da amostra, nota-se que os valores de T_C não sofrem uma variação significativa entre eles. Isso é diferente do que foi analisado por Lloret *et al.* [8] no policristal do composto $U_4Ru_7Ge_6$, no qual foi encontrado T_C na faixa de 10–13 K em pedaços diferentes do material. A Tabela 5.4 compara os valores de ρ_0 e de RRR obtidos.

Tabela 5.4 – Resistividade residual, ρ_0 , e taxa de resistividade residual, RRR , a pressão ambiente de três diferentes pedaços da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2.

Espécime	ρ_0 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	$RRR = \rho_{300K} / \rho_0$
pedaço 1	$\sim 233,8$	2,3
pedaço 2	$\sim 171,0$	2,5
pedaço 3	$\sim 182,6$	2,5

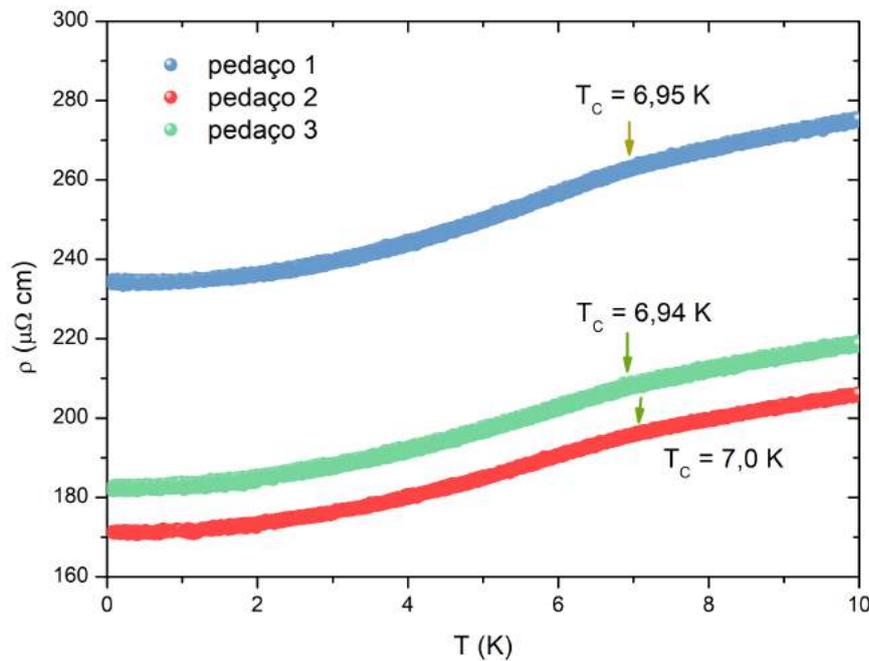


Figura 5.33 – Resistividade em função da temperatura da fase principal $U_4Ru_7Ge_6$ medida em três diferentes pedaços da amostra. Observa-se que a alta desordem, em virtude da presença de fases espúrias, varia em cada pedaço. Contudo, a faixa de valores de T_C é bastante estreita.

5.6 Evidências de ondas de spin

5.6.1 Lei $T^{3/2}$ de Bloch da magnetização

Conforme discutido na Seção 2.4, abaixo de T_C , as excitações elementares magnéticas a baixa temperatura em sistemas ferromagnéticos são ondas de spin de comprimento de onda longo, cuja relação de dispersão é dada pela Equação (2.106). Para um ferromagneto mole com anisotropia desprezível, em campo magnético nulo e na faixa de temperatura dos experimentos deste trabalho, o *gap*, Δ , pode ser geralmente desprezado. Como resultado, o espectro é puramente quadrático no vetor de onda k :

$$\hbar\omega_k = \mathcal{D}k^2 \quad (5.4)$$

Nesse caso, o modo $\omega_{k=0} = 0$ é o modo Goldstone do sistema invariante rotacional, conforme discutido anteriormente.

A Figura 5.34 [192] apresenta a magnetização normalizada da curva FC a baixa temperatura em função de $T^{3/2}$ da fase $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$. O comportamento linear da magne-

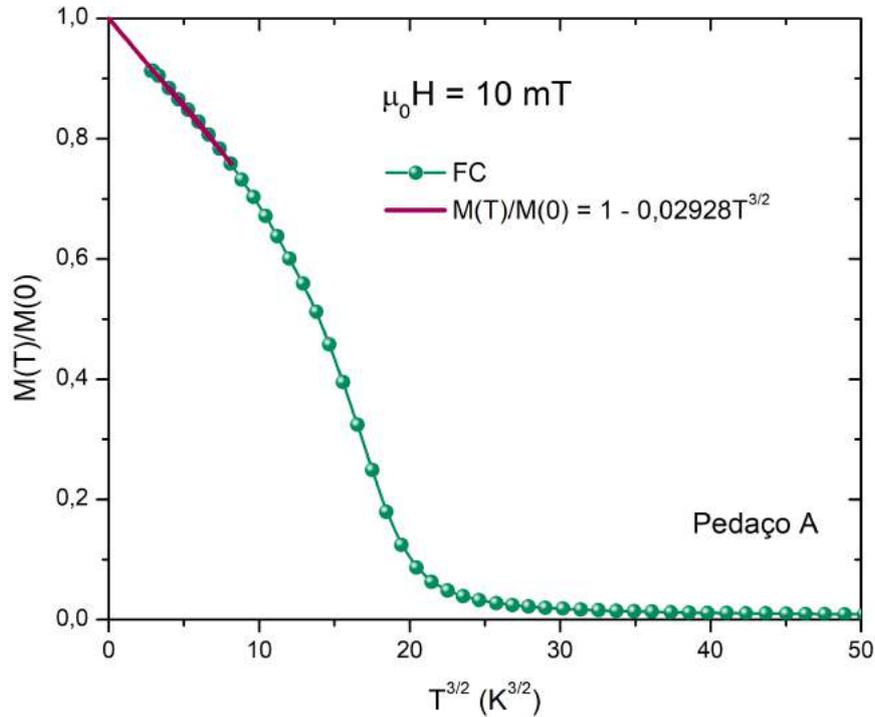


Figura 5.34 – Magnetização normalizada a baixa temperatura da fase ferromagnética $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ em relação a $T^{3/2}$ em campo magnético de 10 mT. A baixas temperaturas, a magnetização diminui com a lei de Bloch $T^{3/2}$. O coeficiente da equação $M(T)/M(0) = 1 - BT^{3/2}$ encontrado foi $B = 0,02928 \text{ K}^{-3/2}$. Figura exibida da Ref. [192].

tização a baixas temperaturas nesse gráfico implica que esta diminui conforme a lei $T^{3/2}$ de Bloch, abordada na Seção 2.4.3. A linha sólida é o ajuste para a lei de Bloch, expressa na Equação (2.150), a baixas temperaturas:

$$\frac{M(T)}{M(0)} = 1 - BT^{3/2} \quad (5.5)$$

no qual o valor do parâmetro de onda de spin experimental encontrado foi $B = 0,02928 \text{ K}^{-3/2}$. Combinando as Equações (2.148)–(2.150), comprova-se que o coeficiente B está relacionado à rigidez da onda de spin, \mathcal{D} , pela expressão:

$$B = \frac{\zeta(3/2)g\mu_B}{M(0)} \left(\frac{k_B}{4\pi\mathcal{D}} \right)^{3/2} \quad (5.6)$$

Sendo $M(0) \approx 0,61 \text{ emu/g} \approx 6,1 \cdot 10^6 \text{ emu/m}^3$, tem-se que¹⁰ $\mathcal{D} \approx 28,73 \text{ meV} \cdot \text{Å}^2$ [192].

As ondas de spin são sensíveis à desordem. Por essa razão, seria ideal calcular a rigidez de onda de spin, \mathcal{D} , em amostras monofásicas e limpas, para investigar o quanto os efeitos de desordem, devido às fases espúrias, contribuem para o seu valor. Contudo, não foi possível digitalizar corretamente a curva de magnetização de Mentink *et al.* [9] a baixas temperaturas, vista na Figura 3.10b¹¹. Embora tenha sido descomplicado digitalizar os resultados de Vališka *et al.* [12] para a magnetização, estes foram difíceis de analisar, devido à transição de reorientação na fase ferromagnética ordenada. Em contrapartida, foi calculado o \mathcal{D} de outro pedaço da amostra. A Figura 5.35 apresenta a magnetização normalizada em função da temperatura desse segundo pedaço. A partir do ajuste para a lei de Bloch a baixas temperaturas, dado pela Equação 5.5, foi encontrado o parâmetro de onda de spin $B = 0,02993 \text{ K}^{-3/2}$. Tal valor de B obtido para o segundo pedaço é um pouco maior do que aquele para o primeiro. Ao analisar a Equação (5.6), esse resultado sugere que um amolecimento dos modos de mágnons ocorre nesse pedaço da amostra. Sendo $M(0) \approx 0,61987 \text{ emu/g} \approx 6,6264103 \cdot 10^6 \text{ emu/m}^3$, foi encontrado $\mathcal{D} \approx 26,8 \text{ meV} \cdot \text{Å}^2$. É importante esclarecer que o segundo pedaço usado possui uma massa e uma densidade iguais a 96,4 mg e $10,69 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$, respectivamente. Esses valores são maiores do que aqueles para o primeiro pedaço (4,14 mg e $\approx 10 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$, nessa ordem). Provavelmente, isso significa que uma maior quantidade de fases espúrias fizeram parte desse segundo pedaço do material, elevando o valor da densidade, o que contribuiu para um valor da rigidez da onda de spin, \mathcal{D} , muito menor em comparação ao primeiro. Isso leva a crer que exista um amolecimento dos mágnons quanto à desordem, cujo grau também varia entre os pedaços da amostra, em razão da presença das fases espúrias, conforme visto na seção anterior¹².

¹⁰ Os cálculos para obter \mathcal{D} pela lei $T^{3/2}$ de Bloch da magnetização estão no Apêndice E, Seção E.1.

¹¹ Três foram os programas utilizados para esse fim: Plot Digitizer, UN-SCAN-IT 7.0 e OriginPro 2019.

¹² Ver Figura 5.33.

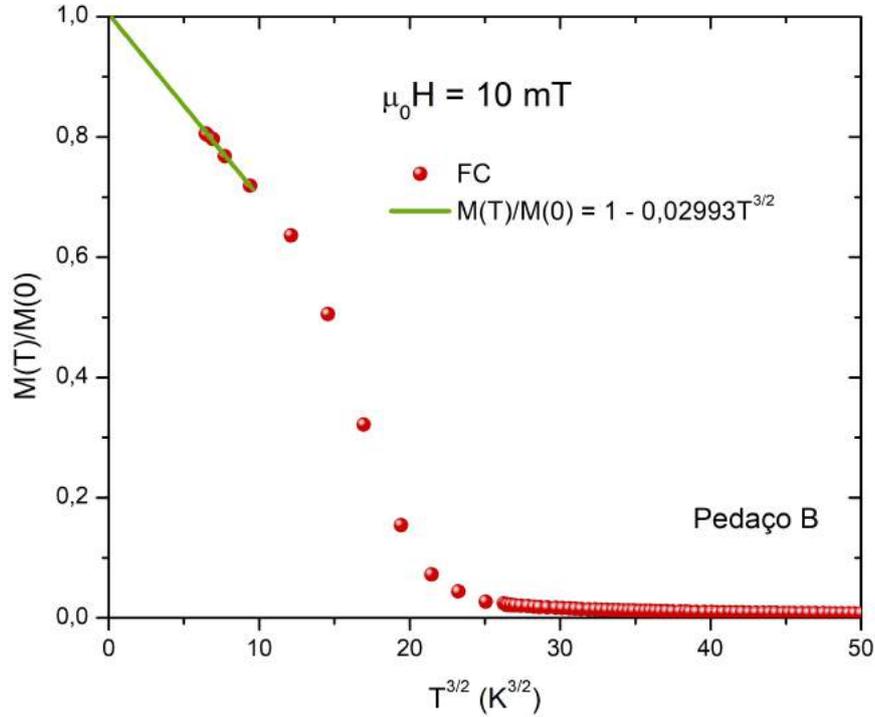


Figura 5.35 – Magnetização normalizada a baixa temperatura da fase ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$ em relação a $T^{3/2}$ em campo magnético de 10 mT, medida em um segundo pedaço da amostra U:Ru:Ge = 1:2:2. A baixas temperaturas, a magnetização diminui com a lei de Bloch $T^{3/2}$. O coeficiente da equação $M(T)/M(0) = 1 - BT^{3/2}$ encontrado nesse segundo pedaço foi $B = 0,02993 \text{ K}^{-3/2}$.

5.6.2 Lei $T^{3/2}$ de Bloch do calor específico

A Figura 5.36 [192] mostra o gráfico C/T vs. $T^{1/2}$, onde um comportamento linear é observado, implicando a existência de uma contribuição $T^{3/2}$ para o calor específico, esta associada a excitações de mágnon ferromagnéticas tridimensionais sem *gap* com uma dispersão quadrática. Visto que a contribuição de fônon pode ser negligenciada com segurança na região de temperatura abaixo de T_C , a linha sólida identifica o ajuste com a expressão $C = \gamma T + \delta T^{3/2}$, em que $\gamma = 406,81 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ é o termo dependente da temperatura linear e $\delta = 37,61 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^{5/2}$ é o coeficiente de contribuição de ondas de spin [192]. Observa-se que o grande valor de γ aqui obtido, devido às quasipartículas pesadas do composto $U_4Ru_7Ge_6$, é consistente com aquele encontrado no gráfico C/T vs. T^2 . Conforme a Equação (2.154), δ e \mathcal{D} estão relacionados pela expressão:

$$\delta = \frac{15}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \left(\frac{k_B}{4\pi\mathcal{D}}\right)^{\frac{3}{2}} k_B V_m \quad (5.7)$$

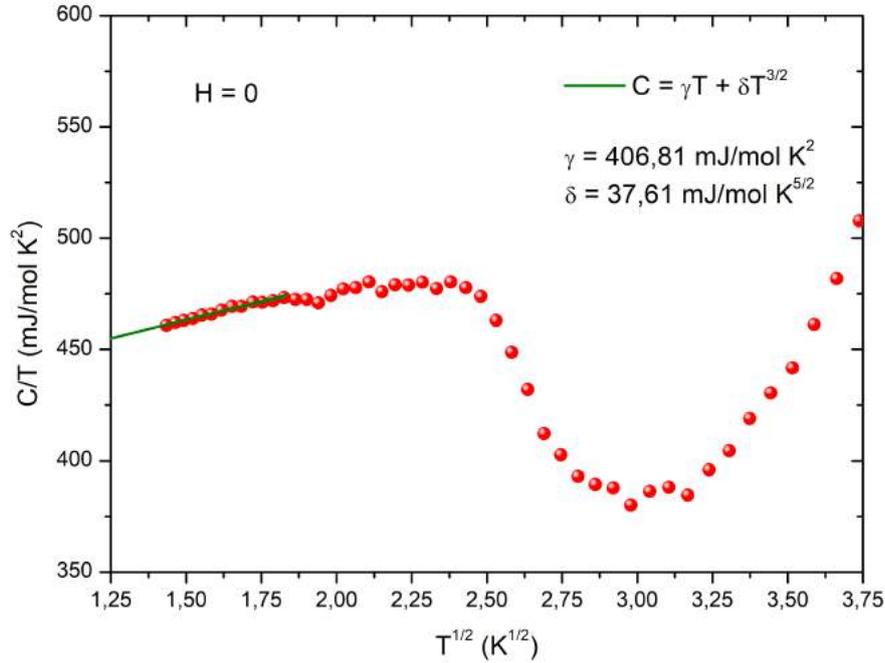


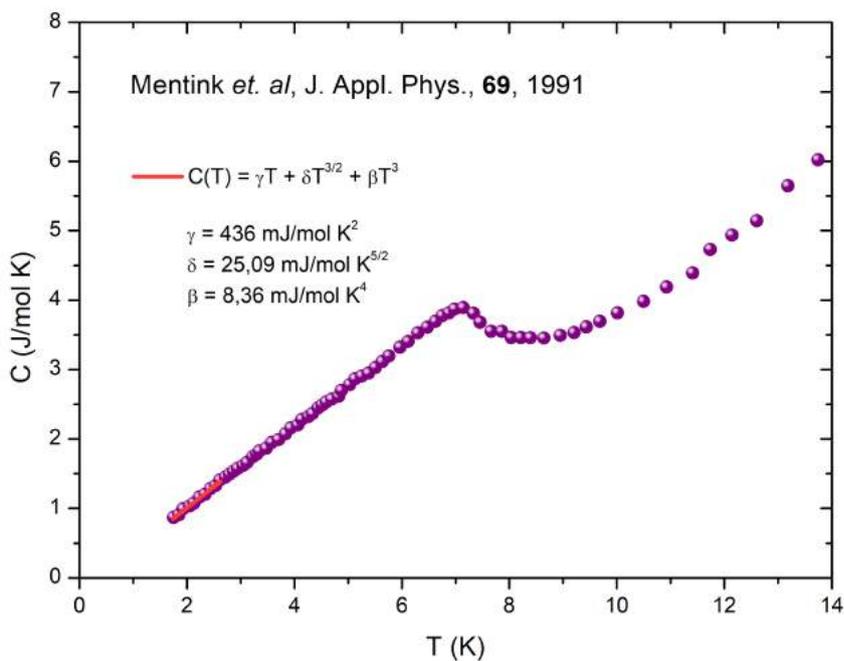
Figura 5.36 – Gráfico C/T vs. $T^{1/2}$ da fase ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$ a campo magnético externo nulo, plotado para deixar em evidência o comportamento $T^{3/2}$ a baixas temperaturas. A linha sólida caracteriza o ajuste $C = \gamma T + \delta T^{3/2}$, do qual foram encontrados $\gamma = 406,81$ mJ/mol·K² e $\delta = 37,61$ mJ/mol·K^{5/2}. Resultado visto na Ref. [192].

na qual V_m é o volume molar. Como resultado¹³, $\mathcal{D} = 31,90$ meV·Å² [192].

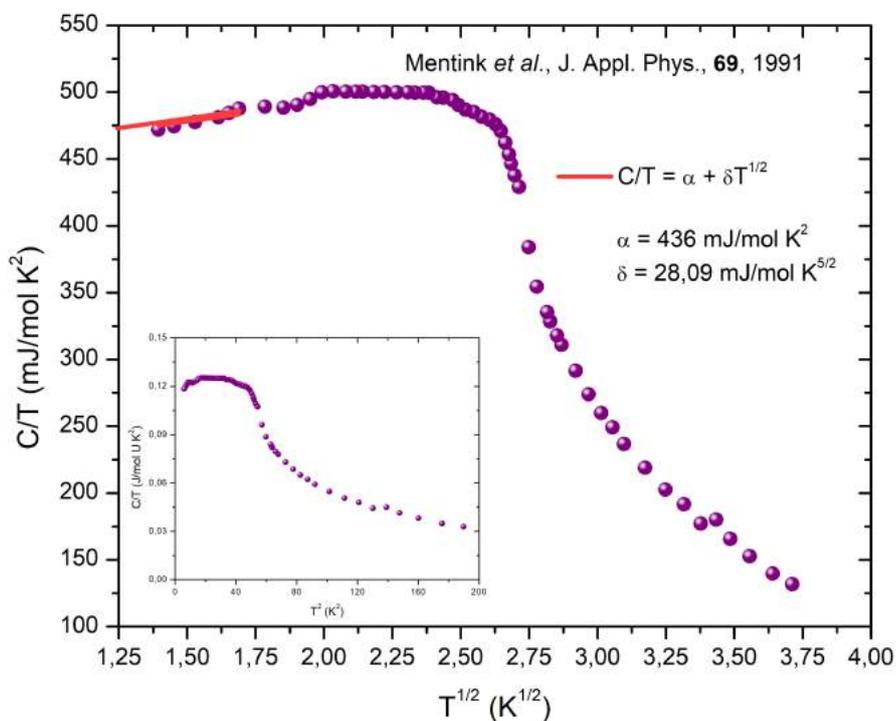
A Figura 5.37a apresenta o gráfico C vs. T do trabalho de Mentink *et al.* [9] digitalizado¹⁴. Aqui, o comportamento de ondas de spin a baixas temperaturas foi analisado com o ajuste da expressão $C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2}$, na qual $\beta = 8,36$ mJ/mol·K⁴ e $\delta = 25,09$ mJ/mol·K^{5/2} e sendo $\gamma = 436$ mJ/mol·K². É possível verificar o comportamento $T^{3/2}$ no resultado para o calor específico de Mentink *et al.* [9] ao plotar C/T vs. $T^{1/2}$, visto na Figura 5.37b. (Para esse fim, foi digitalizado o gráfico C/T vs. T^2 , mostrado na Figura 3.9. Essa digitalização é vista na inserção da Figura 5.37b.) Comparando com a Figura 5.36, certifica-se que o comportamento de ambas as curvas é semelhante. A linha sólida identifica o ajuste $C = \gamma T + \delta T^{3/2}$ a baixas temperaturas, em que $\delta = 28,09$ mJ/mol·K^{5/2} e sendo $\gamma = 436$ mJ/mol·K². Observa-se que ambos os valores de δ são consistentes entre si e menores do que aquele obtido no material policristalino e polifásico desordenado deste trabalho. Isso era de se esperar em razão do amolecimento das ondas de spin com o aumento da desordem. Com tais resultados de δ obtidos nos ajustes, a rigidez da onda de spin, \mathcal{D} , pode ser calculada. Contudo, apenas uma análise qualitativa é o melhor a se fazer, uma vez que os dados de Mentink *et al.* [9] foram digitalizados. A fim de calcular

¹³ Os cálculos para obter \mathcal{D} pela lei $T^{3/2}$ de Bloch do calor específico estão no Apêndice E, Seção E.2.

¹⁴ Digitalização do gráfico visto na Figura 3.9 realizada no Plot Digitizer.



(a)



(b)

Figura 5.37 – (a) Gráfico C vs. T digitalizado da literatura [9] do monocristal $U_4Ru_7Ge_6$: A linha sólida indica o ajuste $C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2}$, onde $\delta = 25,09 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^{5/2}$. (b) Gráfico C/T vs. $T^{1/2}$ plotado do gráfico C/T vs. T^2 digitalizado da literatura [9] do monocristal $U_4Ru_7Ge_6$, visto na inserção: A linha sólida denota o ajuste $C = \gamma T + \delta T^{3/2}$, onde $\delta = 28,09 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^{5/2}$.

o valor de \mathcal{D} a partir de um monocristal de alta qualidade do sistema $U_4Ru_7Ge_6$, Vališka & Sechovský nos enviaram de Praga seus dados experimentais do calor específico [12], como já dito anteriormente. Esses dados foram plotados como C vs. T para deixar em evidência o comportamento $T^{3/2}$ e devido a uma contribuição de fônons a baixas temperaturas, sendo apresentado na Figura 5.38 [192]. Aqui, o gráfico C/T vs. T é exibido na inserção. A linha sólida a baixas temperaturas é o ajuste $C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2}$, no qual $\beta = 5,2$ mJ/mol·K⁴ e $\delta = 25$ mJ/mol·K^{5/2} e sendo $\gamma = 340$ mJ/mol·K² [192]. Esses valores mostram que aqueles obtidos dos dados digitalizados de Mentink *et al.* [9] estão em conformidade para um material monofásico e monocristalino do composto $U_4Ru_7Ge_6$. É interessante também notar que o coeficiente da contribuição da onda de spin, δ , encontrado para o material policristalino deste trabalho é da mesma ordem do monocristalino de alta qualidade. Contudo, o grande valor do primeiro indica que os mágnons são mais suaves no material policristalino. Ao substituir o valor de δ obtido dos dados de Vališka *et al.* [12] na Equação (5.7), encontrou-se $\mathcal{D} = 41,86$ meV·Å². Isto posto, conclui-se que o efeito geral da desordem no material policristalino deste trabalho, quando comparado com o monocristalino, é amolecer as excitações magnéticas no primeiro.

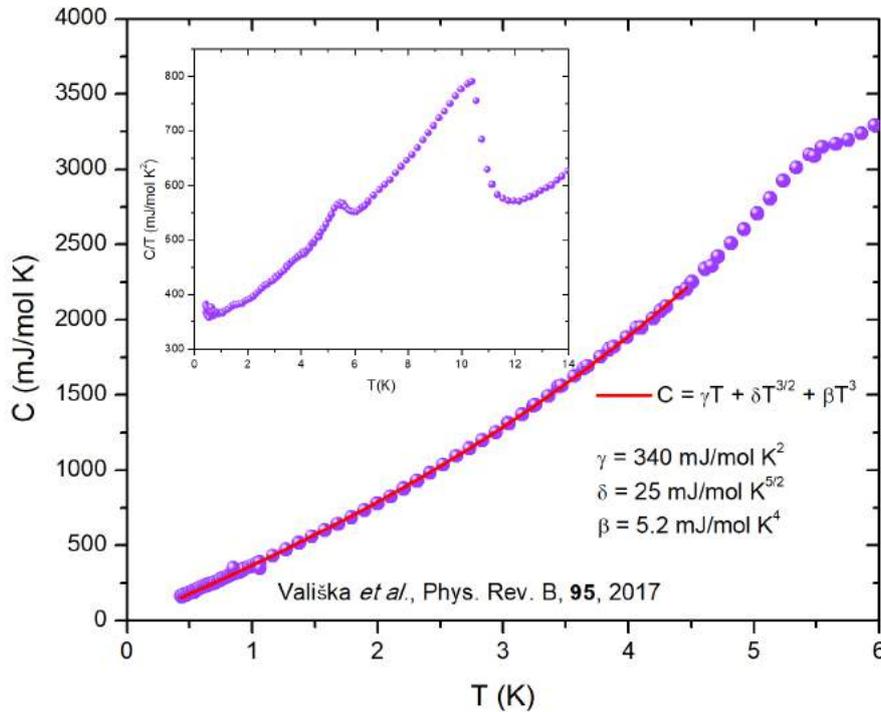


Figura 5.38 – Calor específico em função da temperatura do material monocristalino de alta qualidade do composto $U_4Ru_7Ge_6$ da literatura [12]. A linha sólida denota o ajuste $C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2}$, do qual foram obtidos $\beta = 5,2$ mJ/mol·K⁴ e $\delta = 25$ mJ/mol·K^{5/2} e sendo $\gamma = 340$ mJ/mol·K². Na inserção, o gráfico C/T vs. T . Resultado observado na Ref. [192].

5.6.3 Contribuição do termo T^2 para a resistividade

A Figura 5.39 exibe a resistividade normalizada em função da temperatura para algumas pressões acima da ambiente da amostra $U:Ru:Ge = 1:2:2$, medida de $\sim 0,1$ a 300 K em campo magnético nulo. Embora o material seja polifásico, percebe-se que, sob pressão hidrostática, a fase que domina o comportamento da resistividade também é a fase principal, $U_4Ru_7Ge_6$. Constata-se, ainda, que as curvas não apresentam instabilidades e/ou anomalias resultantes da característica polifásica do material. Percebe-se, ainda, que não há nenhuma deformidade nas curvas que corresponda a transições de fase estrutural. É observada apenas a anomalia a baixas temperaturas, em virtude da transição ferromagnética da fase $U_4Ru_7Ge_6$.

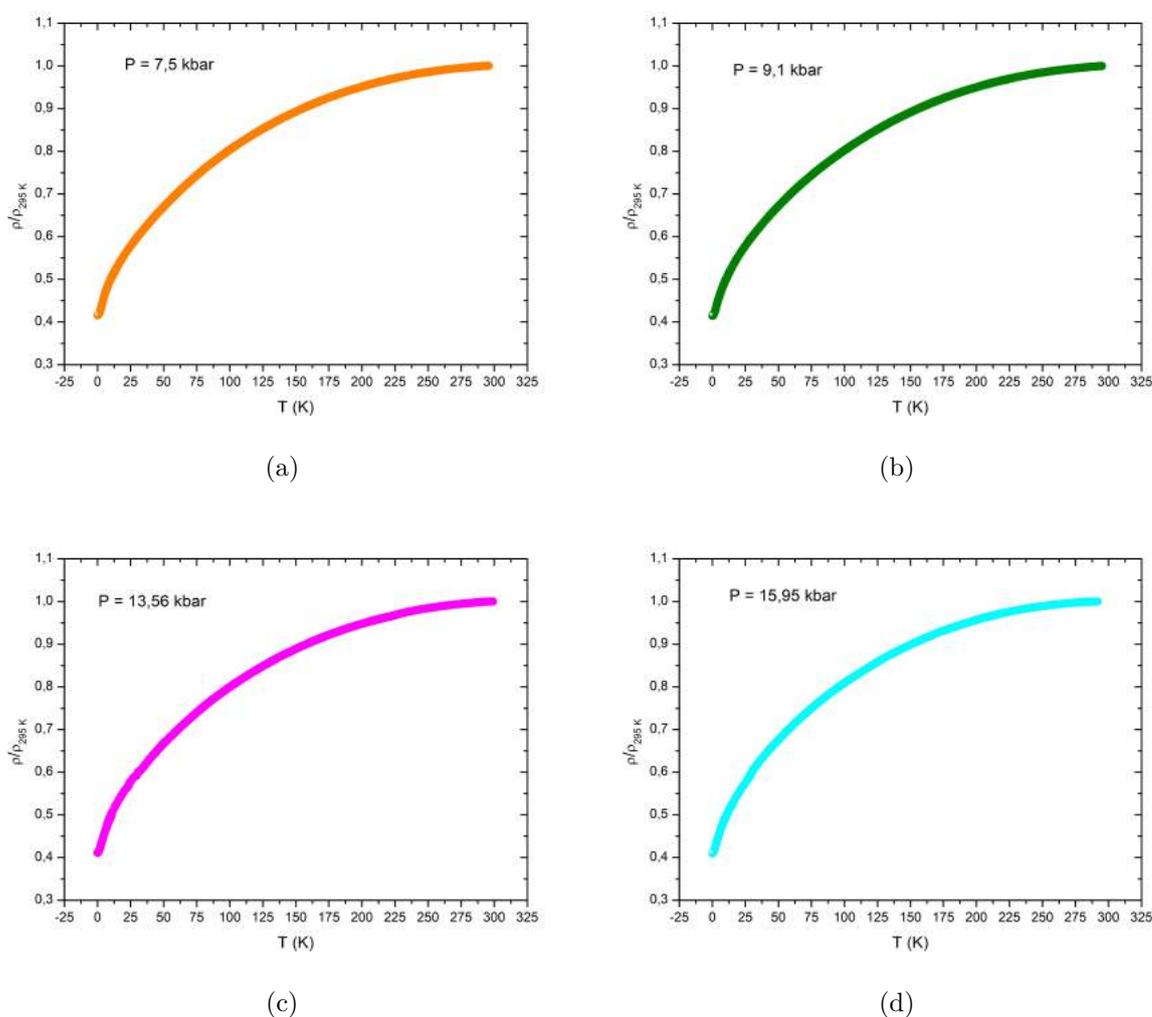


Figura 5.39 – Resistividade elétrica reduzida em função da temperatura a (a) 7,5; (b) 9,1; (c) 13,56 e (d) 15,92 kbar da amostra $U:Ru:Ge = 1:2:2$, medida de $\sim 0,1$ a 300 K em campo magnético nulo. Percebe-se que o comportamento da curva sob pressão é dominada pela fase principal ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$. A baixas pressões, é vista a anomalia de transição ferromagnética a baixas temperaturas desse sistema, exceto nas pressões 13,56 e 15,92 kbar (Em tais valores de pressão, a torção do início da transição de ordenamento ferromagnético não é mais possível de ser visualizada, como será discutido mais adiante.).

O comportamento a baixa temperatura da resistividade elétrica em função da temperatura do composto $U_4Ru_7Ge_6$, submetida a diferentes pressões em campo magnético externo nulo, é apresentado na Figura 5.40. Apesar da alta desordem devido ao caráter policristalino e à presença de fases espúrias, verifica-se o comportamento esperado para a fase principal sob pressão também a baixas temperaturas, conforme visto por Hidaka *et al.* [11]. Observa-se que as curvas ficam mais suaves à medida que a pressão aumenta, dado que a temperatura de Curie, T_C , é reduzida e desaparece em um FQCP a uma pressão crítica: $P_c \approx 17 \pm 0,2$ kbar, em conformidade com a discussão mais adiante. É importante enunciar que não há histerese detectável nas curvas em todas as pressões do experimento. Não foi encontrada qualquer evidência de um comportamento que aponte uma transição de fase quântica de primeira ordem à medida que T_C suavemente desaparece. Não obstante a alta desordem do material produzido, é possível visualizar a anomalia que indica o início da transição ferromagnética a pressões mais altas, como visto na Figura 5.41. A determinação de T_C para cada pressão foi feita usando pares de retas interceptadas, como mostra a Figura 5.42. Aqui, três pares de retas foram usadas, para melhor identificar T_C .

Voltando à Figura 5.40, verifica-se que, a temperatura muito baixa, a resistividade da fase principal, $U_4Ru_7Ge_6$, exibe uma dependência T^2 , tanto acima quanto abaixo de

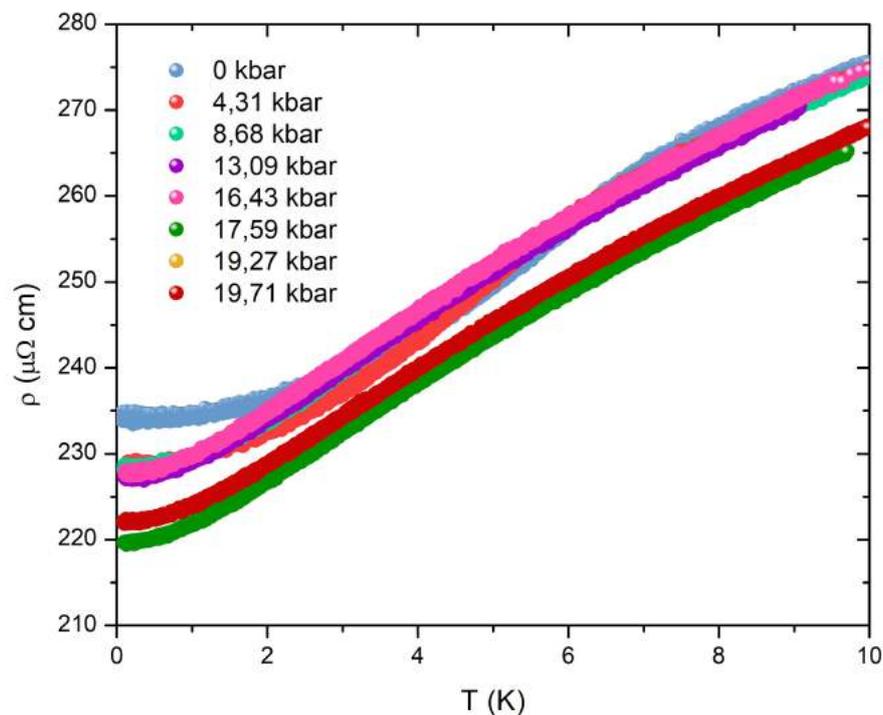


Figura 5.40 – Resistividade elétrica em função da temperatura do composto ferromagnético $U_4Ru_7Ge_6$ na região de baixa temperatura para altas pressões.

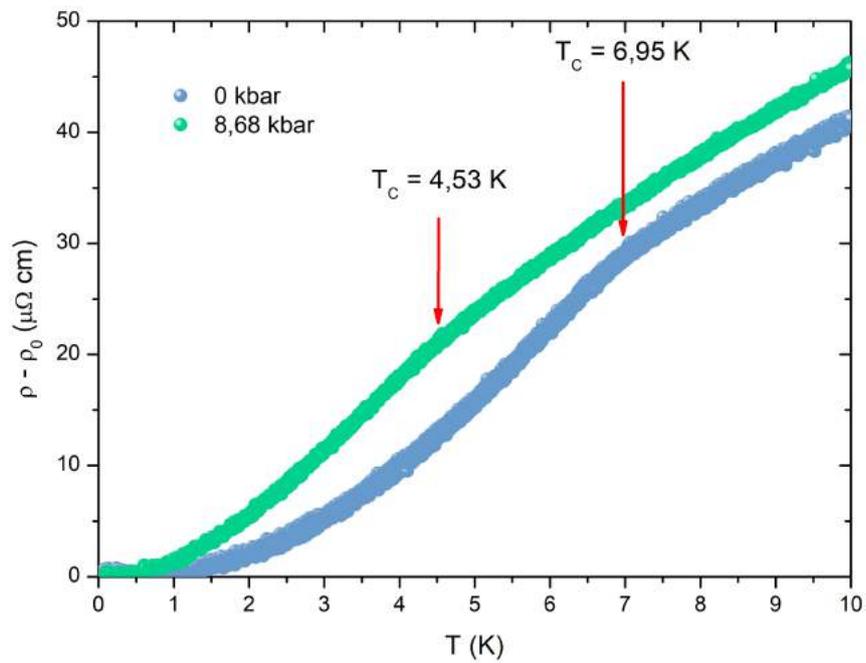
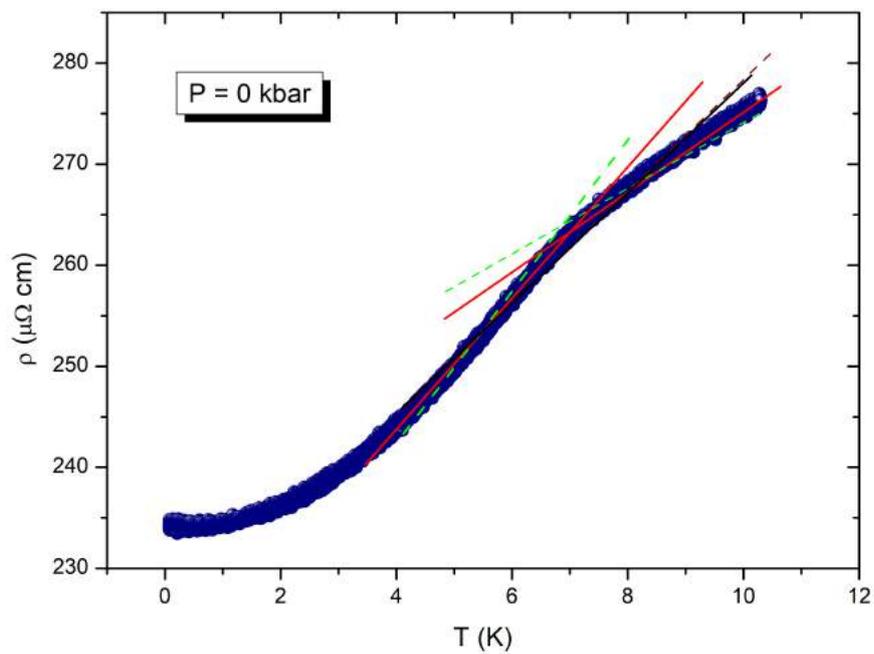
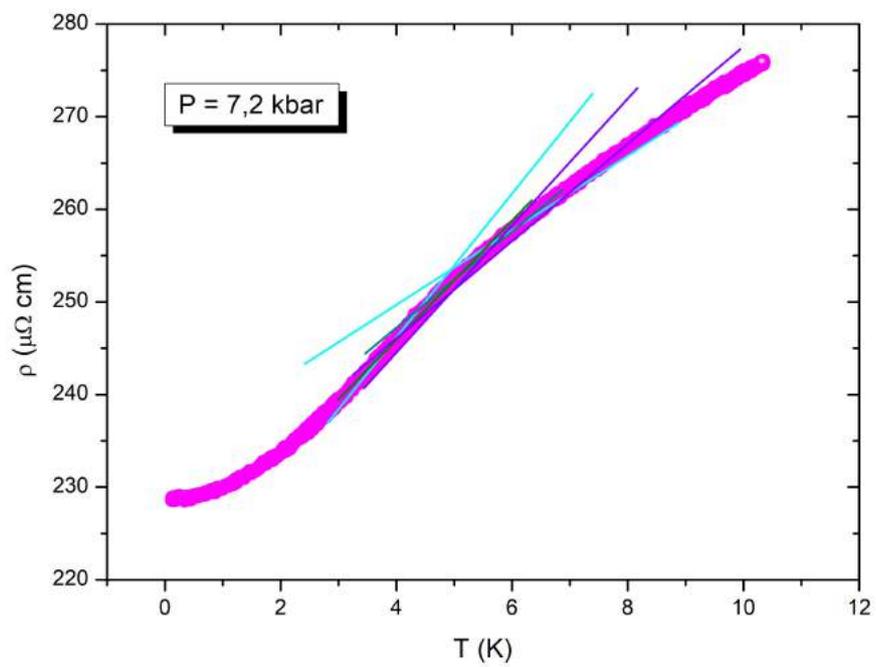


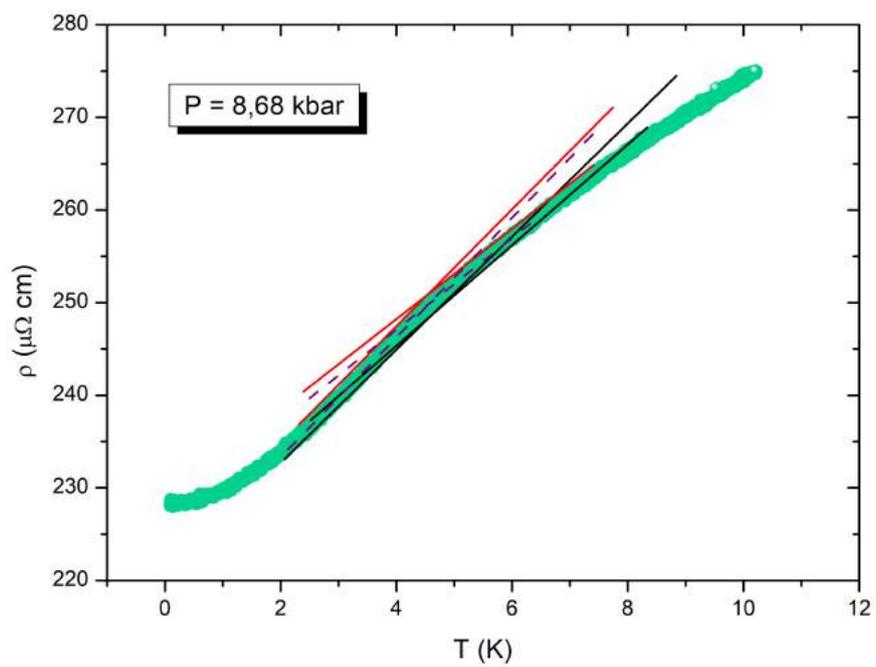
Figura 5.41 – Gráfico $\rho - \rho_0$ vs. T do composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ plotado dessa maneira para melhor visualizar a torção da transição ferromagnética em ambas as curvas, indicada pelas setas. resultado exibido na Ref. [192].



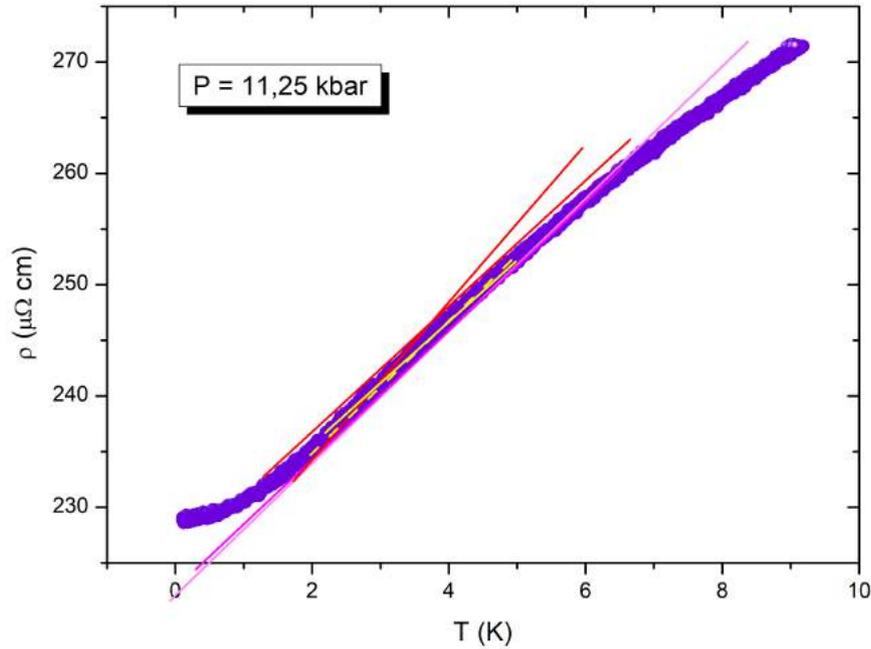
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.42 – Obtenção da temperatura de Curie, T_C , usando o método de retas interceptadas: (a) 0; (b) 7,2; (c) 8,68 e (d) 11,25 kbar.

P_c e é bem descrita por:

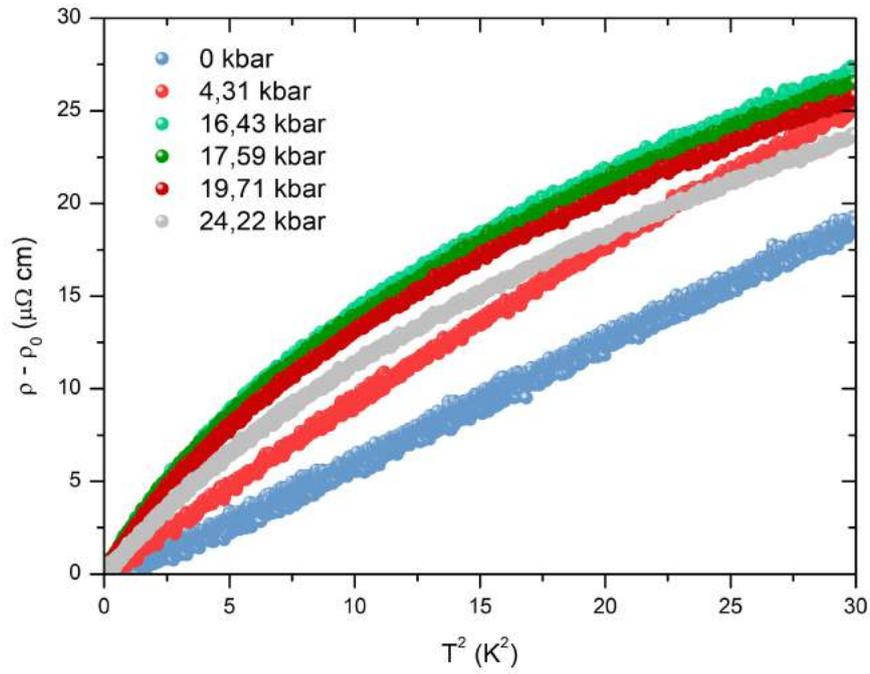
$$\rho = \rho_0 + A(P)T^2 \quad (5.8)$$

[192]. Isso é facilmente observado na Figura 5.43a [192], que apresenta o gráfico $\rho - \rho_0$ vs. T^2 para diferentes pressões, acima e abaixo de 17 kbar. Para melhor análise, a Figura 5.43b mostra o mesmo gráfico para pressões selecionadas, cujas linhas sólidas indicam a relação linear da dependência T^2 , nominalmente, o coeficiente $A(P)$. O valor de tal coeficiente para cada pressão dos experimentos é precisamente obtida da inclinação, na região ferromagnética, do gráfico $\rho - \rho_0$ vs. T em uma escala log-log, para uma melhor visualização. Esse gráfico para pressões selecionadas, acima e abaixo de P_c , é mostrado na Figura 5.44. Os valores de $A(P)$ foram encontrados para a região de temperaturas muito baixas, abaixo de 1 K, com o uso da linha reta sólida¹⁵ da seguinte forma:

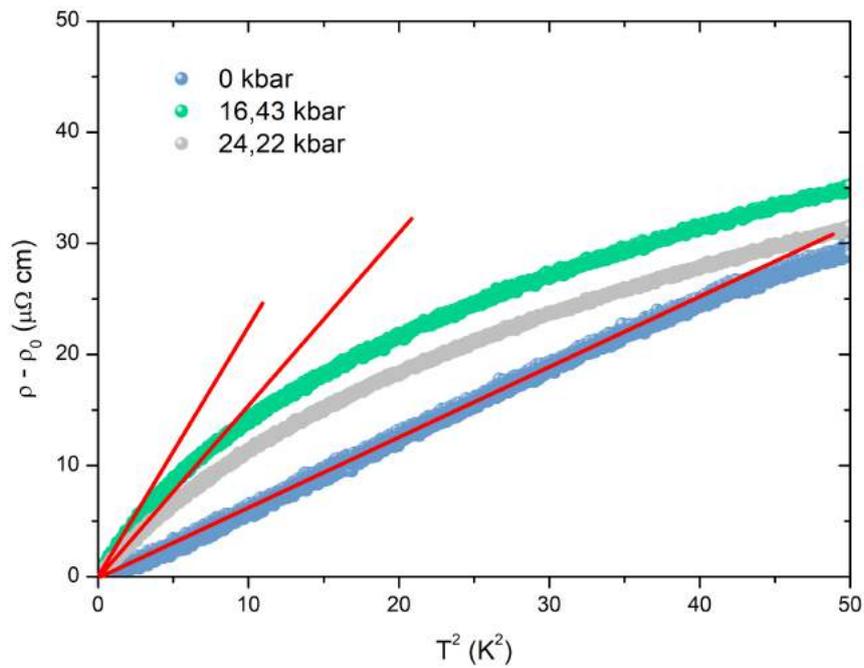
$$A = \frac{\rho - \rho_0}{T^n}$$

em que $\rho - \rho_0 = 0,1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ e T é a temperatura correspondente a este ponto; ao passo que o expoente n é dado por:

¹⁵ Reta em vermelho, apontando a inclinação.



(a)



(b)

Figura 5.43 – (a) Dependência T^2 de $\rho - \rho_0$ no composto $U_4Ru_7Ge_6$ a pressões selecionadas, acima e abaixo de $P_c = 17 \pm 0,2$ kbar [192]. (b) Gráfico $\rho - \rho_0$ vs. T^2 a 0, 16,43 e 24,22 kbar, em que as linhas indicam uma relação da dependência T^2 .

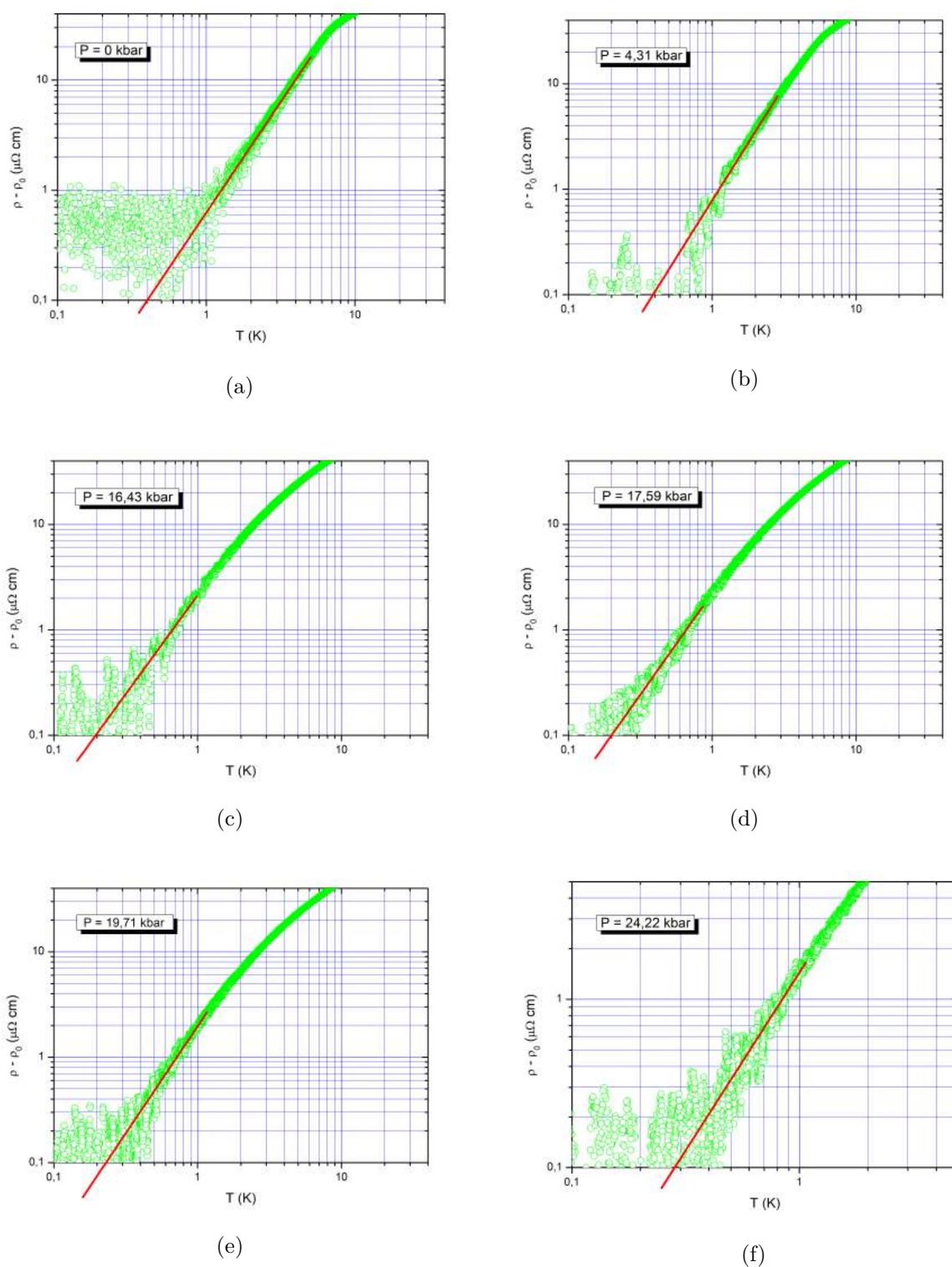


Figura 5.44 – Gráfico $\rho - \rho_0$ vs. T do composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ em uma escala log-log plotado dessa maneira para encontrar precisamente $A(P)$ a temperaturas muito baixas, até 1 K, a pressões selecionadas: (a) 0; (b) 4,31; (c) 16,43; (d) 17,59; (e) 19,71 e (f) 24,22 kbar.

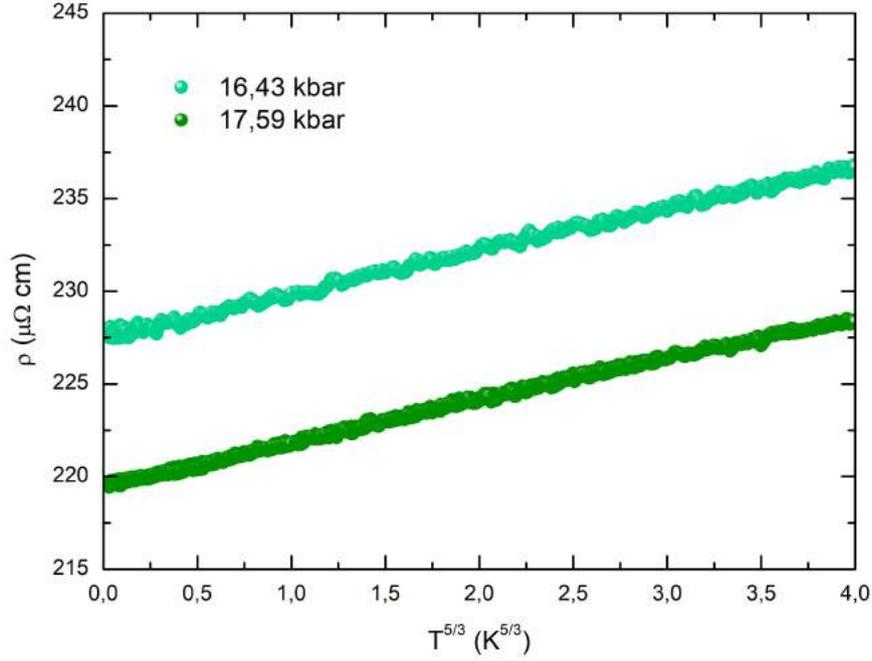


Figura 5.45 – Resistividade a baixas temperaturas do ferromagneto $U_4Ru_7Ge_6$ para pressões muito próximas daquela onde o ferromagnetismo é suprimido, P_c . O gráfico coloca em evidência um comportamento de lei de potência $T^{5/3}$ esperado para um ferromagneto $3d$ itinerante em um FQCP [Ver Equação (2.165)]. Resultado reportado na Ref. [192].

$$n = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

onde x_i e y_i ($i = 1, 2$) são as coordenadas dos pontos p_i da reta, situados abaixo de 1 K.

A exceção do comportamento da resistividade a baixa temperatura é para pressões muito próximas de P_c , nas quais $\rho(T) \propto T^{5/3}$, como mostrado na Figura 5.45 [192]. Esse é o comportamento de lei de potência esperado para um sistema metálico ferromagnético $3d$ itinerante próximo a um FQCP, conforme a Equação (2.165).

A Figura 5.46 [192] apresenta os diagramas de fases dos parâmetros físicos obtidos a partir dos dados da resistividade elétrica do $U_4Ru_7Ge_6$, sendo a pressão o parâmetro de controle.

- No painel superior, é exibido o diagrama T_C vs. P . Uma curva através desses pontos foi desenhada a partir de um *fit*, usando o comportamento da lei de potência esperada para um FQCP itinerante, $T_C \propto |P_c - P|^\psi$, sendo o expoente de deslocamento $\psi = z/(d+z-2) = 3/4$ [6], uma vez que o expoente dinâmico é $z = 3$ nesse caso [6]. Percebe-se que a curva fornece uma descrição razoável das temperaturas de Curie dependentes da pressão.

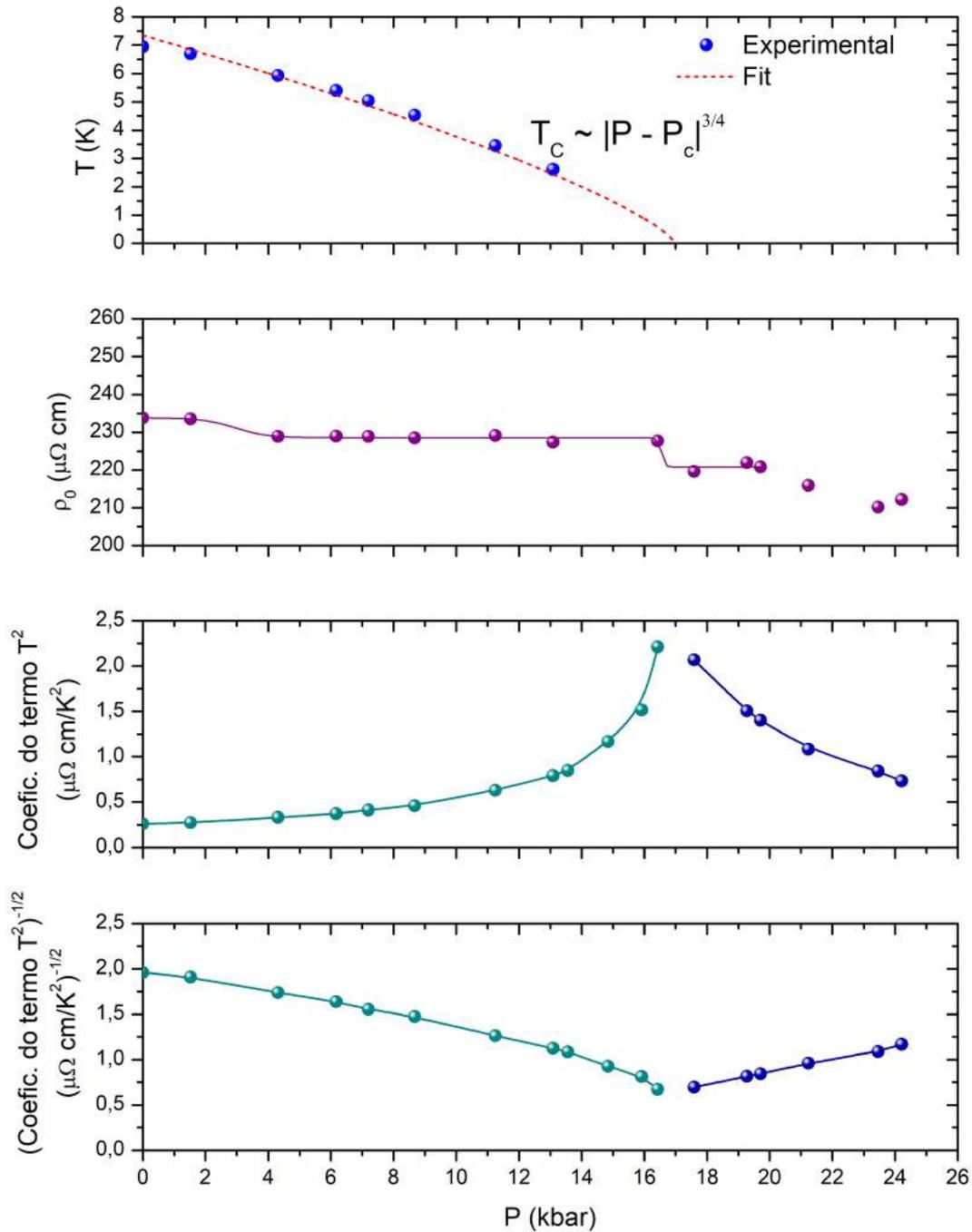


Figura 5.46 – Parâmetros extraídos das curvas de resistividade elétrica dependente da temperatura para diferentes pressões em campo magnético externo nulo do composto $U_4Ru_7Ge_6$. No painel superior, a linha tracejada corresponde ao ajuste com a expressão $T_C \propto |P_c - P|^\psi$, com $\psi = 3/4 = 0,75$ (o expoente de deslocamento esperado para um ferromagneto itinerante $3d$) e $P_c = 17$ kbar. O segundo painel mostra a resistividade residual, ρ_0 , em função da pressão, no qual nota-se uma pequena queda no seu valor próximo à pressão crítica, P_c . O dois painéis inferiores referem-se aos coeficientes do termo T^2 na resistividade, acima e abaixo de P_c . Resultados reportados na Ref. [192].

- O segundo painel mostra a dependência de pressão da resistividade residual, ρ_0 . Observa-se que esta é quase constante na fase ferromagnética, com uma pequena queda próxima à pressão crítica, P_c .
- Os dois últimos painéis se referem à dependência de pressão do coeficiente do termo T^2 da resistividade. No terceiro painel, vê-se que esse coeficiente se eleva em ambos os lados do diagrama de fases à medida que a pressão crítica é aproximada de baixo para acima, de maneira não simétrica. Na fase paramagnética, ou seja, acima de P_c , o termo T^2 resulta do espalhamento por paramagnons e seu coeficiente é proporcional ao quadrado do inverso da temperatura de coerência, $T_{coh} \propto |P - P_c|^{\nu z}$ [19], com $\nu z = 3/2$ para um sistema ferromagnético itinerante tridimensional [19]. Como pode ser visto nos dois últimos painéis, não há dados suficientes para o T_{coh} próximo à pressão crítica, para determinar sua dependência da lei de potência com a distância da criticalidade. Suficientemente longe do P_c , o T_{coh} depende linearmente dessa distância, o que sugere um comportamento crítico quântico local [6].
- Na fase ferromagnética, isto é, para pressões abaixo de P_c , o coeficiente do termo T^2 na resistividade está relacionado à rigidez da onda de spin, $A(P) \propto 1/\mathcal{D}^2$, de acordo com a Equação (2.162). Em conformidade com a discussão da Subseção 2.4.4, o acoplamento do parâmetro de ordem às difusões, ou às suas contrapartes limpas, dá origem a um comportamento não analítico da rigidez da onda de spin, \mathcal{D} , como uma função da magnetização, m , em ferromagnetos quânticos itinerantes [111]. Para um sistema desordenado $3d$:

$$\mathcal{D}(m \rightarrow 0) = c_3 m \left[m^{-1/2} + \mathcal{O}(1) \right] \quad (5.9)$$

enquanto que, para o sistema limpo $3d$:

$$\mathcal{D}(m \rightarrow 0) = \tilde{c}_3 m \left[\ln(1/m) + \mathcal{O}(1) \right] \quad (5.10)$$

onde c_3 e \tilde{c}_3 são constantes positivas¹⁶ [111]. Em um ferromagneto metálico quântico $3d$, a magnetização desaparece próximo ao FQCP como $m \propto |P_c - P|^\beta$, com um expoente de campo médio¹⁷, isto é, $\beta = 1/2$. Na Figura 5.47 [192], está plotada a dependência de pressão da quantidade $1/\sqrt{A}$ que imita aquela da rigidez de onda de spin para pressões aproximando do FQCP. É possível comparar, nessa figura, o ajuste usando a expressão de campo médio simples, $\mathcal{D} \propto m \propto \sqrt{(P_c - P)}$, com aqueles usados na Equação (5.9) e na Equação (5.10). A qualidade dos ajustes com essas expressões, para o ferromagneto desordenado e limpo, respectivamente, é

¹⁶ Ver, respectivamente, a Equação (2.163) e a Equação (2.164).

¹⁷ Tal dependência de m em $(P - P_c)$ é válida no sistema limpo antes da transição de primeira ordem e no ferromagneto desordenado, exceto extremamente próximo da transição quântica [29, 111].

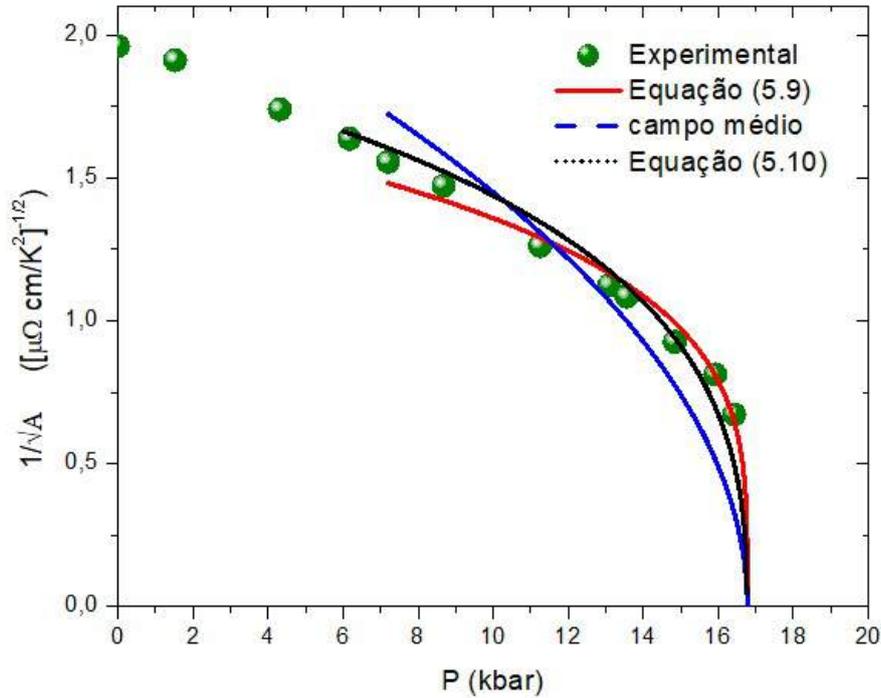
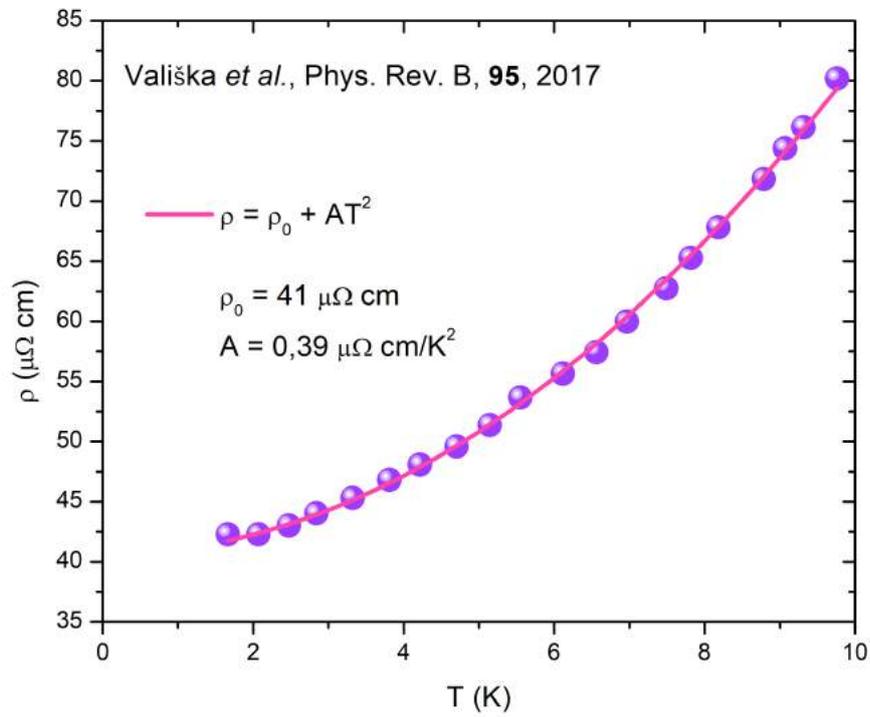


Figura 5.47 – Dependência de pressão da quantidade $1/\sqrt{A}$, que imita aquela da rigidez da onda de spin \mathcal{D} . A linha tracejada é a predição de campo médio $\mathcal{D} \propto m$, enquanto as linhas cheias e pontilhadas são as melhores configurações usando a Equação (5.9) e a Equação (5.10), respectivamente. Em cada caso, $P_c = 16,77$ kbar. Resultado visto na Ref. [192].

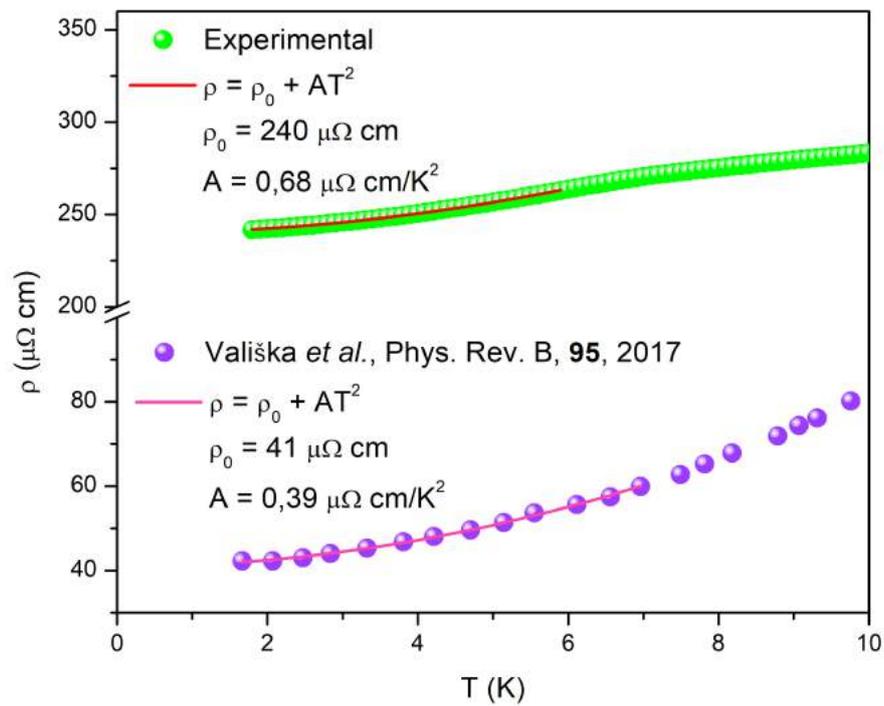
similar. Eles claramente fornecem uma descrição melhor dos dados do que o campo médio simples. Por outro lado, a validade da Equação (5.10) na fase ordenada do ferromagneto limpo implicaria um desaparecimento descontínuo desse ordenamento com a pressão [29, 111], para o qual não foram encontradas evidências. Assim sendo, entende-se que a Equação (5.9) é aquela que descreve o comportamento crítico quântico correto da rigidez da onda de spin, \mathcal{D} , conforme a natureza desordenada do material deste trabalho [192].

A região de baixa temperatura do gráfico da resistividade elétrica em função da temperatura do trabalho de Vališka *et al.* [12], vista na inserção da Figura 3.15, foi digitalizada¹⁸. Essa digitalização, até $T = 10$ K, é exposta na Figura 5.48a. Verifica-se que a curva de resistividade em função da temperatura do material monocristalino de alta qualidade do composto $U_4Ru_7Ge_6$, a pressão ambiente e em campo magnético externo nulo, também pode ser descrito por $\rho = \rho_0 + AT^2$ na fase ferromagnética, com $\rho_0 = 41 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ e $A = 0,39 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^2$ [192]. Essa propriedade de transporte é insensível ao rearranjo dos

¹⁸ A digitalização foi realizada no OriginPro 2019. Os pontos digitalizados foram aqueles dados obtidos na direção cristalográfica [111].



(a)



(b)

Figura 5.48 – (a) Gráfico ρ vs. T a baixas temperaturas digitalizado da literatura [12]. (b) Comparação, sob as mesmas condições, entre as curvas ρ vs. T a baixas temperaturas deste trabalho e da literatura [12]. As linhas cheias denotam o ajuste $\rho = \rho_0 + AT^2$ nas duas figuras.

momentos [192]. Sob as mesmas, é possível comparar o comportamento da dependência da temperatura da curva de resistividade a baixas temperaturas do material monocristalino com aquele policristalino deste trabalho¹⁹, como mostra a Figura 5.48b. Embora a resistividade residual do monocristal ($\rho_0 = 41 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) seja muito menor do que aquela do policristal polifásico ($\rho_0 = 240 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) sob as mesmas condições, o coeficiente do termo T^2 ($A = 0,39 \mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{K}^2$) do primeiro é menor do que aquele da amostra desordenada ($A = 0,68 \mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{K}^2$). O maior valor observado do coeficiente A no policristal polifásico deste trabalho e no policristal de Hidaka *et al.* [11], junto com a Equação (2.162), revela que os mágnons são mais suaves no material desordenado [192].

5.6.4 Efeito de um campo magnético externo

Esta subseção trata do estudo do efeito de um campo magnético aplicado nas propriedades termodinâmicas e de transporte do material do composto $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ deste trabalho à pressão ambiente. Como já explanado anteriormente, um campo magnético, que é o conjugado do parâmetro de ordem, destrói a transição de fase termodinâmica em materiais ferromagnéticos. As excitações magnéticas de baixa temperatura do ferromagneto em um campo magnético externo ainda são mágnons, mas são parcialmente extintas por um *gap de Zeeman*, graças ao acoplamento dos momentos magnéticos ao campo. Isso reduz a influência e a contribuição das ondas de spin para as propriedades de baixa temperatura, isto é, para $k_B T < \Delta$, em que Δ é o *gap* de Zeeman.

A Figura 5.49 exibe o gráfico C/T vs. $T^{1/2}$ da fase principal, $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$, plotado dessa maneira para revelar o comportamento $T^{3/2}$ para diversos campos magnéticos externos aplicados. Nota-se que as curvas ficam mais suaves à medida que o campo aumenta até a anomalia da transição ferromagnética ser totalmente destruída. Para uma melhor análise, a curva em $\mu_0 H_a = 7 \text{ T}$ está exibida na Figura 5.50 [192]²⁰. O calor específico de baixa temperatura é bem ajustado na expressão:

$$\frac{C}{T} = \gamma + b\sqrt{T} \exp(-\Delta/T) \quad (5.11)$$

[192]. O termo exponencial leva em conta a extinção dos mágnons pelo *gap* de Zeeman, $\Delta = (g\mu_B S H_a)/k_B$, expresso aqui em escala de temperatura. A partir desse ajuste, foram determinados o coeficiente do termo linear, $\gamma(H_a)$, e o *gap* de Zeeman, $\Delta(H_a)$, para vários valores do campo magnético externo aplicado, como exibido nas Figuras 5.51–5.52 [192], respectivamente. A Figura 5.51 [192] mostra que o coeficiente do termo linear do calor específico é reduzido quando o campo magnético externo é aplicado. A interpretação mais simples para esse efeito é que o desdobramento Zeeman das bandas polarizadas causa

¹⁹ Curva de resistividade em função da temperatura, medida de 1,8 a 300 K em campo magnético nulo. Essa medição foi realizada no Dynacool.

²⁰ Conversão de unidades: 1 Oe $\rightarrow 10^{-4}$ T.

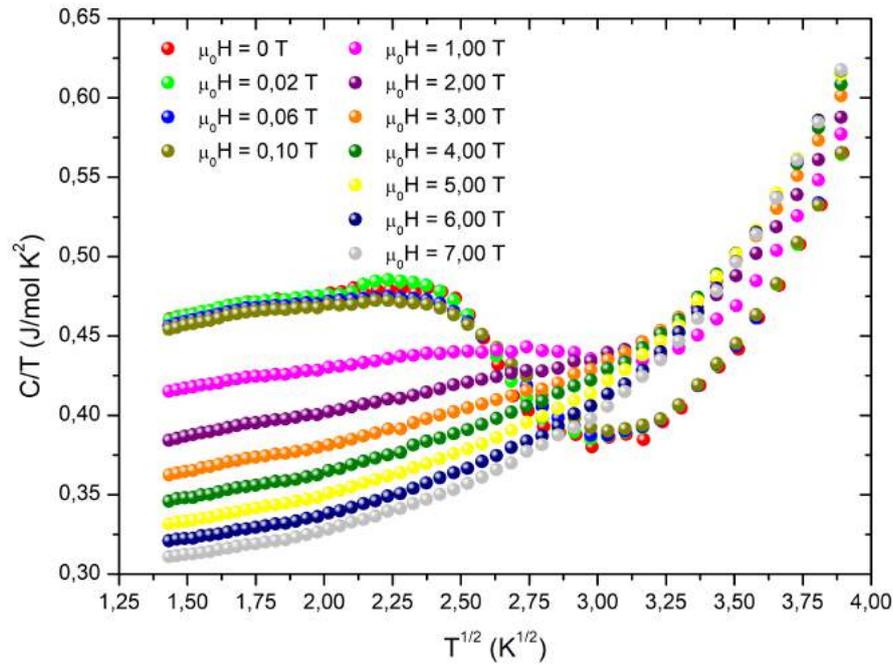


Figura 5.49 – Gráfico C/T vs. $T^{1/2}$ da fase ferromagnética $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ para diferentes campos magnéticos aplicados, plotado dessa maneira para deixar em evidência o comportamento $T^{3/2}$ a baixas temperaturas.

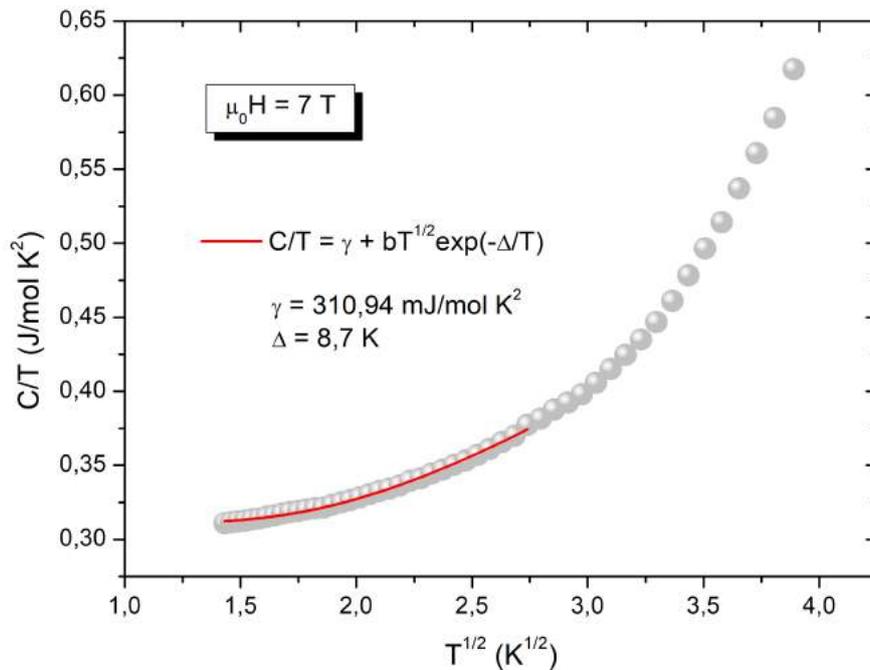


Figura 5.50 – Gráfico C/T vs. $T^{1/2}$ da fase ferromagnética $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ em um campo magnético externo $\mu_0 H_a = 7$ T. A linha sólida é o ajuste $C/T = \gamma + \beta\sqrt{T}\exp(-\Delta/T)$, que inclui um termo exponencial que explica o congelamento dos mágnons pelo campo magnético externo. Os parâmetros $\gamma = 310 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ e $\Delta = 8,7 \text{ K}$. Figura vista na Ref. [192].

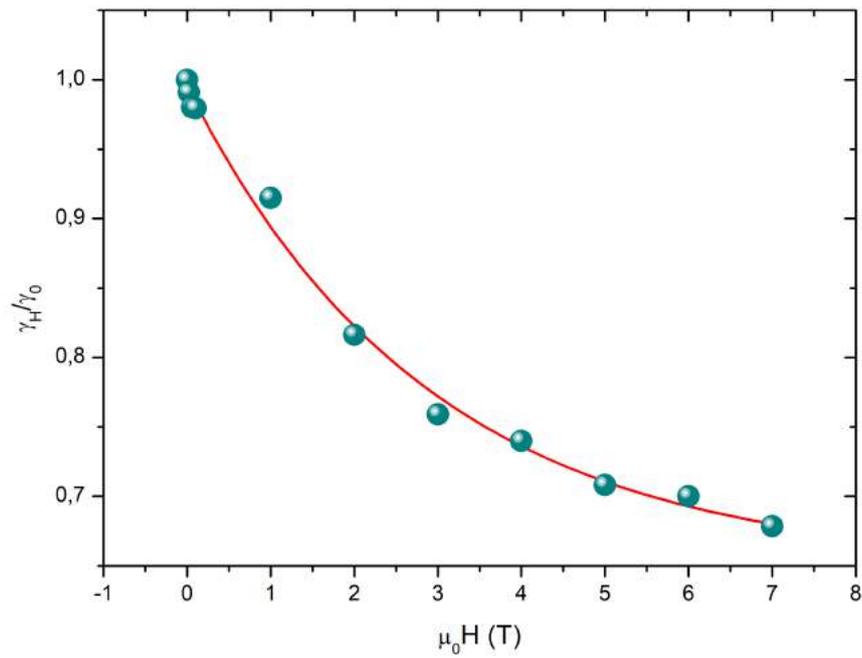


Figura 5.51 – Coeficiente do termo linear do calor específico da fase principal $U_4Ru_7Ge_6$ em função do campo magnético externo. A linha sólida é um guia para os olhos. Figura exibida na Ref. [192].

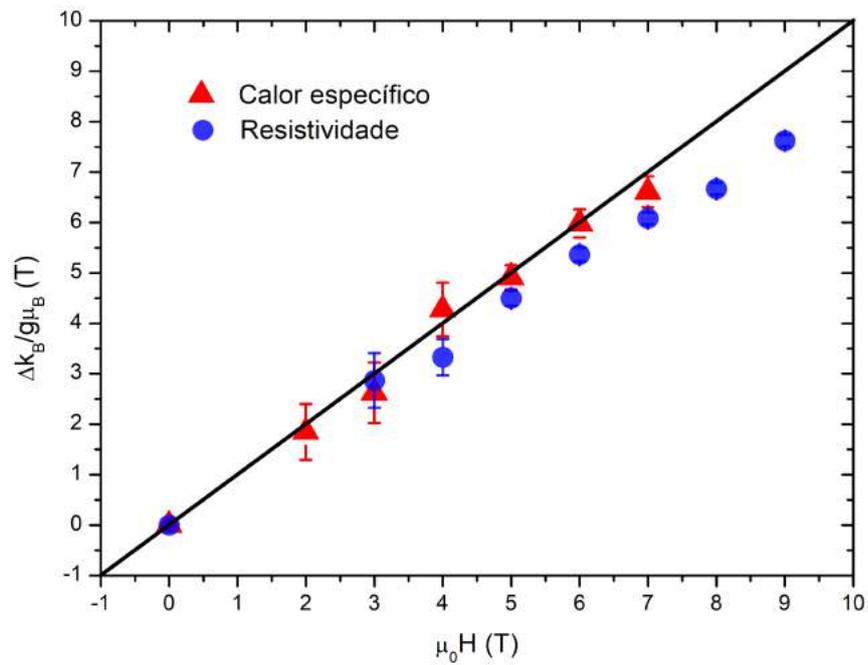


Figura 5.52 – Gaps de onda de spin extraídos a partir dos dados do calor específico (triângulos) e da resistividade (círculos), usando as expressões no texto. A linha reta é o resultado esperado da mais simples teoria da onda de spin (Ver texto.). Figura observada na Ref. [192].

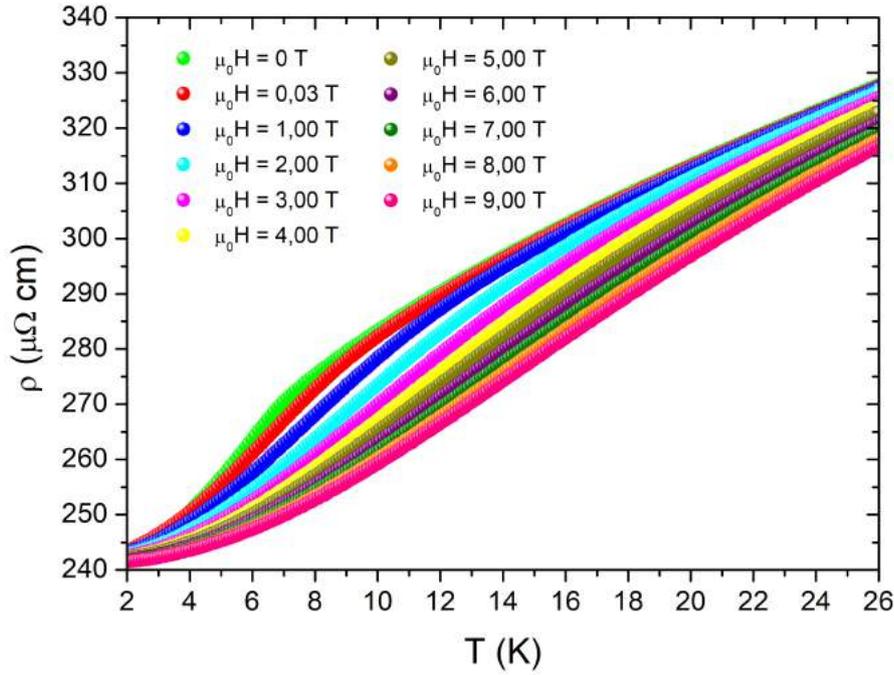


Figura 5.53 – Resistividade em função da temperatura sob campo magnético externo aplicado da fase ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$.

uma diminuição na densidade de estados no nível de Fermi [126]. Esse comportamento de $\gamma(H_a)$ é bastante distinto daquele em férmions pesados antiferromagnéticos [202], como esperado das diferentes funções de H_a nesses sistemas.

A Figura 5.53 mostra a resistividade em função da temperatura sob campo magnético externo aplicado. À medida que esse campo aumenta, as curvas ficam gradativamente mais suaves, devido à destruição da anomalia de transição ferromagnética pelo próprio campo. Como já explanado anteriormente, a supressão dos mágnons pelo campo magnético também diminui a resistividade elétrica de baixa temperatura, em virtude de um congelamento parcial do espalhamento elétron-mágnon. A resistividade elétrica de baixa temperatura, exibida na Figura 5.54 [192] para $\mu_0 H_a = 7$ T, é descrita pela expressão:

$$\rho = \rho_0 + a\Delta T e^{-\Delta/T} \left(1 + 2 \frac{T}{\Delta}\right) \quad (5.12)$$

[113, 203]. O *gap* Δ (unidades de temperatura) extraída dos dados da resistividade para vários valores do campo magnético aplicado é mostrado na Figura 5.52 [192]. Os *gaps* obtidos a partir dos dados de transporte e termodinâmicos estão em concordância satisfatória. A linha reta nesse gráfico mostra o valor esperado para o *gap* de Zeeman na teoria de ondas de spin (não auto-consistente) mais simples [15].

Por fim, a Figura 5.55 apresenta os resultados de magnetorresistência em pressão

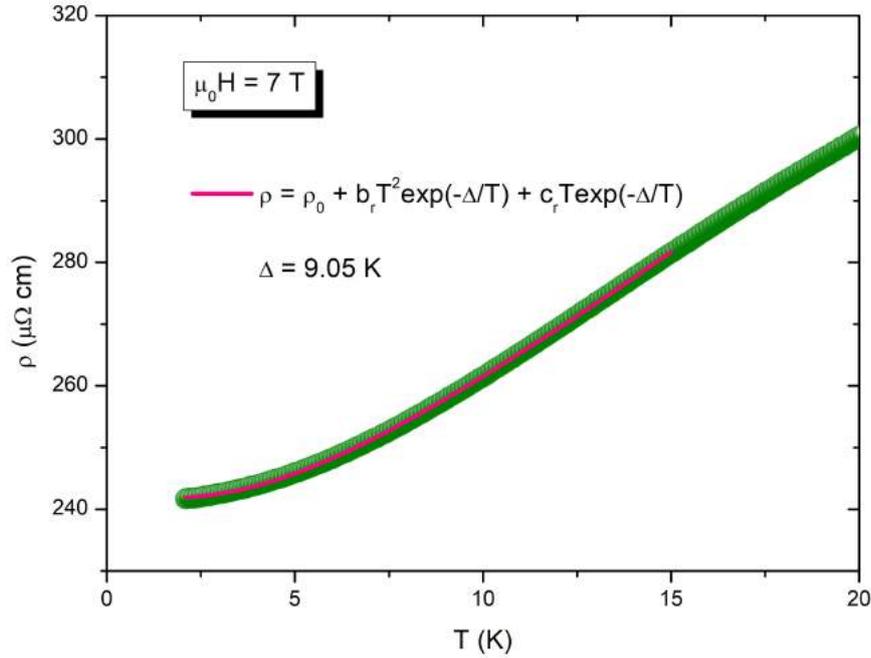


Figura 5.54 – Resistividade em função da temperatura em um campo magnético externo aplicado $\mu_0 H_a = 7$ T da fase ferromagnética $U_4Ru_7Ge_6$. A linha sólida é o ajuste $\rho = \rho_0 + b_r T^2 \exp(-\Delta/T) + c_r T \exp(-\Delta/T)$, que leva em conta a extinção dos mágnons pelo campo magnético que suprime a dispersão elétron-mágnon a temperaturas muito baixas (Ver texto.). O *gap* para esse campo é $\Delta = 9,05$ K. Figura observada na Ref. [192].

ambiente para o material deste trabalho. A resistividade é medida em função do campo magnético para temperatura fixas. Para campos pequenos, $\mu_0 H_a \ll 1$ T e em temperaturas muito baixas, a magnetorresistência positiva atinge um máximo em H_{max} e, então, diminui quase linearmente com campo para $H_a > H_{max}$. Apenas as curvas abaixo de Curie possuem tal máximo em H_{max} . O comportamento de H_{max} em função da temperatura é visto na Figura 5.56. A magnetorresistência de metais ferromagnéticos multi-bandas, como metais de transição, tem sido intensamente estudada tanto experimentalmente quanto teoricamente [114]. Como tratado na Subseção 2.4.4, Raquet *et al.* [114] mostraram que, para sistemas com uma *banda c* leve de elétrons de condução e uma *banda f* de quasipartículas, o espalhamento intra-banda na *banda c* de condução pode ser desprezado. Observa-se que, devido à forte hibridização *c-f* no composto $U_4Ru_7Ge_6$ [12,27], as bandas têm um caráter híbrido e aquelas referidas acima são, na verdade, bandas com características *principalmente de banda c* e *principalmente de banda f*. Considerando o espalhamento elétron-mágnon, que envolve o processo de *flip* de spin intra-banda *f-f* e inter-banda *c-f*, Raquet *et al.* [114] mostraram que, na presença de um campo magnético, a magnetorresistência segue aproximadamente uma dependência de $H_a \ln H_a$ para temperaturas acima de, aproximadamente, $T_C/5$. Na Figura 5.57 [192], está o gráfico da magnetorresistência,

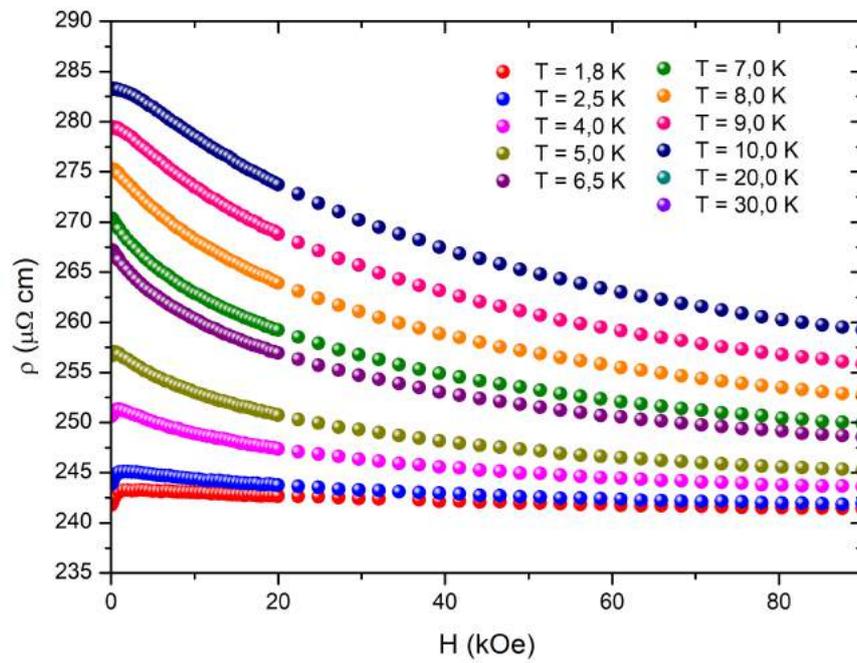


Figura 5.55 – Magnetorresistência para diferentes temperaturas fixas da fase principal $U_4Ru_7Ge_6$. Para temperaturas de até 6,5 K, as curvas apresentam um máximo em H_{max} , melhor visto no detalhe da inserção.

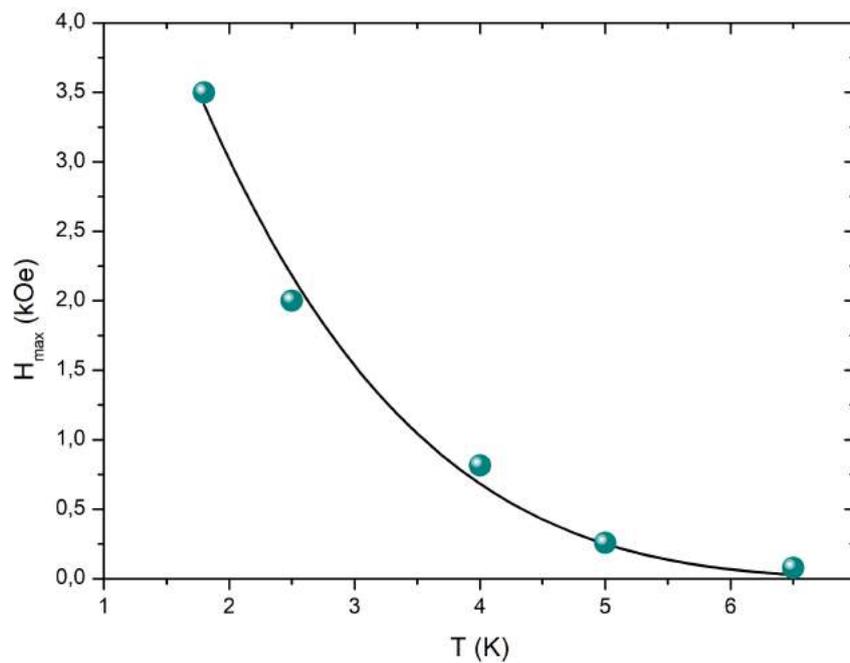


Figura 5.56 – Gráfico H_{max} vs. T , obtido a partir das curvas de magnetorresistência da Figura 5.55.

esta definida como:

$$\Delta\rho = \rho(H_a, T) - \rho(H_{max}, T) \quad (5.13)$$

em função de $H_a - H_{max}$ para diferentes temperaturas fixas [192]. H_{max} é o valor do campo magnético para o qual a magnetorresistência atinge um máximo antes de começar a diminuir. Este trabalho atribui a magnetorresistência positiva a baixos campos e temperaturas à existência de paredes de domínio que são eventualmente removidas em H_{max} . As sólidas mostradas na Figura 5.57 [192] são os ajustes usando a lei logarítmica simples:

$$\Delta\rho = a \delta H \ln\left(\frac{\delta H}{b}\right) \quad (5.14)$$

com $\delta H = H - H_{max}$ [114]. Claramente, a Equação 5.14 descreve bem os dados obtidos para o material deste trabalho.

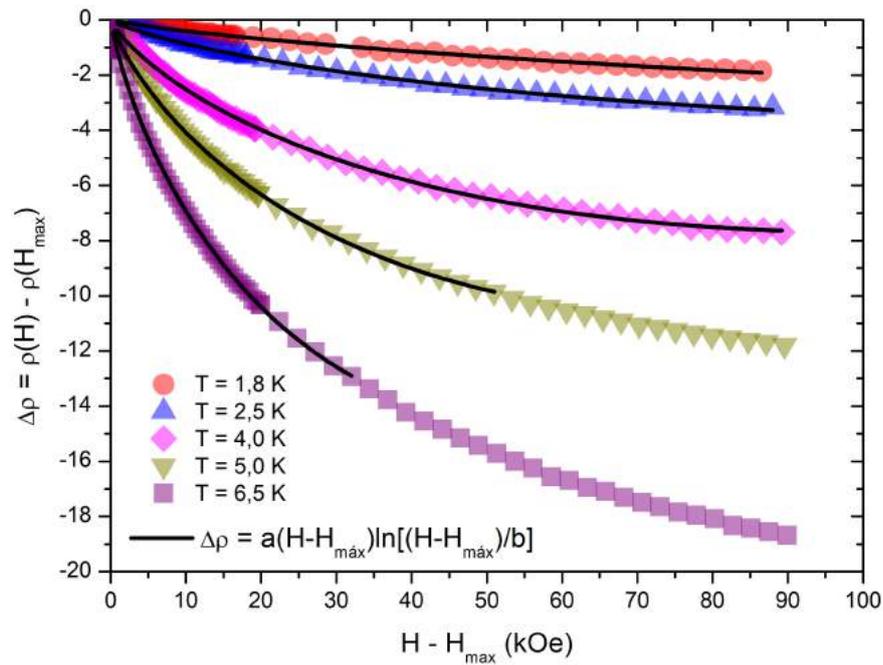


Figura 5.57 – Magnetorresistência, definida como $\Delta\rho = \rho(H_a, T) - \rho(H_{max}, T)$, em função de $H_a - H_{max}$ para diferentes temperaturas fixas abaixo da temperatura de Curie. As linhas sólidas são os ajustes de dois parâmetros, a e b , usando a expressão $\Delta\rho = a(H - H_{max}) \ln[(H - H_{max})/b]$ [114], conforme o texto. Figura vista na Ref. [192].

5.7 Conclusão

O ocorrido na tentativa da produção do sistema URu₂Ge₂ também já foi reportado na literatura por Lloret *et al.* [8], mencionando que sempre resultava em composições do U₄Ru₇Ge₆ mais fases espúrias²¹. A amostra relatada por Lloret *et al.* [8] foi preparada por fusão em forno a arco de seus constituintes metálicos de alta pureza na proporção U:Ru:Ge = 1:2:2, sob atmosfera de argônio, com tratamento térmico. Após uma análise estrutural, os autores argumentaram que fatores eletrônicos são a causa da formação da estrutura tipo U₄Re₇G₆ ao invés daquela tipo ThCr₂Si₂ ou CaBe₂Ge₂ (Ver Figura 3.4.) – famílias às quais pertenceria o URu₂Ge₂ –, porque a taxa do raio atômico do urânio em relação ao rutênio é menor do que 1,28, baseando-se no trabalho de Engel *et al.* [204]. Isso ocorre porque uma diferença essencial entre as estruturas do tipo U₄Re₇G₆ e aquelas do tipo ThCr₂Si₂ e CaBe₂Ge₂ é a coordenação do átomo minoritário: No primeiro, o número de coordenação é 12 (6T + 6X) e nos demais, é 16 (8T + 8X) [204], sendo T ≡ metal de transição e X ≡ metal representativo. É importante ressaltar que o sistema URu₂Ge₂ seria o correspondente germanídeo do URu₂Si₂, este já mencionado composto férmion pesado com transição antiferromagnética a $T_N = 17$ K e subsequente transição supercondutora a $T_C \cong 1,5$ K [150,205], exhaustivamente estudado pela comunidade científica. Por outro lado, a literatura tem reportado o interesse pela pesquisa do URu₂Si₂ dopado com germânio no sítio do silício [206,207]. Outros compostos germanídeos do sistema ternário U-Ru-Ge têm sido reportados, revelando propriedades físicas interessantes, como U₃Ru₄Ge₁₃ [208], URuGe [209] e U₂Ru₃Ge [210].

As análises estruturais e morfológicas apontaram claramente para duas fases espúrias: um metal normal, γ -U, e um semicondutor, Ru₂Ge₃, este fortemente diamagnético, exibindo uma contribuição paramagnética acima de 900 K. Embora o material policristalino deste trabalho contenha tais fases secundárias, elas não contribuem de forma significativa para os resultados de transporte, medições termodinâmicas e magnéticas na região de baixa temperatura dessas análises aqui apresentadas. Um termo $T^{3/2}$ na magnetização nunca pode surgir de tais fases tampouco uma grande contribuição linear para o calor específico, além de um $T^{5/3}$ na resistividade e assim por diante.

A fase principal U₄Ru₇Ge₆ do material deste trabalho apresentou uma transição ferromagnética a $T_C = 6,8 \pm 0,3$ K à pressão ambiente. Tal valor coincide com a temperatura de Curie encontrada por Mentink *et al.* [9] ($T_C = 6,8$ K), mas é menor do que aquelas encontradas pelos demais trabalhos reportados na literatura [8,11–13], que variam no intervalo entre 10 e 13 K. À medida que a pressão aumenta, a temperatura de Curie ferromagnética desaparece suavemente em um FQCP a uma pressão crítica, $P_c = 17 \pm 0,2$ kbar. As curvas de resistividade obtidas não apresentam histerese para nenhuma pressão.

²¹ Conforme discutido no Capítulo 3, Seção 3.3, a estrutura UT₂X₂ possui instabilidades, que levam a impossibilidade da sinterização de alguns compostos, sendo o sistema URu₂Ge₂ um destes.

Não foi encontrada nenhuma evidência de um comportamento que pudesse indicar uma transição de primeira ordem, à medida que T_C reduzia e desaparecia. Ao acompanhar a variação do coeficiente do termo T^2 com o aumento da pressão, observa-se um suave aumento desse coeficiente, que é atribuído inteiramente, conforme Equação (2.162), a uma diminuição da rigidez da onda de spin quando o FQCP é abordado. Na pressão crítica, a resistividade segue um comportamento $T^{5/3}$, de acordo com a Equação 2.165.

Os valores para a rigidez da onda de spin obtidos a partir das medições de calor específico e magnetização a baixa temperatura, $\mathcal{D} = 31,90 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^2$ e $\mathcal{D} = 28,73 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^2$, respectivamente, estão em concordância muito próxima. Tais valores são consistentes e da ordem de magnitude esperada para um ferromagneto metálico macio com uma temperatura de Curie de $T_C \approx 10 \text{ K}$. No metal níquel puro, que é ferromagnético a $T_C \approx 631 \text{ K}$ [15], por exemplo, a rigidez da onda de spin experimentalmente obtida varia de $\mathcal{D} \approx 422 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^2$ a $\mathcal{D} \approx 555 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^2$ [16], se extraído da lei de Bloch ou medido diretamente por espalhamento de nêutrons, respectivamente. Tais resultados sustentam fortemente a proposta de que os mágnons ferromagnéticos desempenham um papel importante nas propriedades termodinâmicas do sistema $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ ferromagnético cúbico abaixo da sua temperatura de Curie.

O estudo das propriedades de baixa temperatura para diferentes campos magnéticos externos aplicados do material deste trabalho mostra que as ondas de spin são suprimidas, graças a um *gap* de Zeeman. Isso é revelado, claramente, em um termo exponencial no calor específico e na sua magnetoresistência. Os *gaps* obtidos em ambos experimentos diferentes são consistentes entre si e com uma teoria simples de onda de spin. Quanto aos dados dos experimentos da resistividade em função do campo magnético para temperaturas fixas abaixo de T_C , estes podem ser bem descritos por uma teoria para ferromagnetos itinerantes metálicos. Isso sustenta ainda mais a itinerância dos elétrons f no sistema $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$, em virtude de sua forte hibridização com as bandas de condução [12, 27].

6 Conclusões e perspectivas

O estudo de sistemas próximos da criticalidade quântica é uma área excitante de pesquisa. No caso de ferromagnetos itinerantes dirigidos a uma instabilidade magnética, existem evidências teóricas e experimentais de que o comportamento crítico quântico é evitado e uma transição de primeira ordem ocorre antes que o FQCP seja alcançado [29, 33, 137]. Neste trabalho, foi apresentada uma investigação completa do sistema férmion pesado ferromagnético $U_4Ru_7Ge_6$ à medida que é conduzido ao estado paramagnético sob pressão aplicada. Os resultados das propriedades de transporte sob pressão não mostram nenhum sinal de comportamento descontínuo quando o T_C é reduzido. As curvas de resistividade não apresentam efeitos de histerese para as pressões estudadas, antes e depois do ferromagnetismo ser suprimido. O distúrbio está certamente presente em nosso sistema, como evidenciado por sua alta resistividade residual. É possível que seja responsável pelo comportamento crítico quântico contínuo observado. Foi mostrado que o comportamento da rigidez da onda de spin perto da criticalidade quântica é consistente com o esperado para um ferromagneto desordenado. Sempre que possível, os resultados deste trabalho foram comparados com aqueles obtidos na literatura [8, 11, 12]; principalmente, com aquele monocristalino de alta qualidade à pressão ambiente [12], o que mostra que um dos efeitos de desordem é amolecer as excitações magnéticas na fase ferromagnética do policristal, em comparação com aquelas do monocristal. Como perspectiva, seria muito interessante realizar um estudo semelhante ao apresentado aqui em monocristais de $U_4Ru_7Ge_6$.

Embora a desordem esteja presente no material deste trabalho, não é suficientemente forte para dar origem a efeitos de localização ou singularidades de Griffiths. Pelo contrário, foi mostrado que o material mostra muitas das propriedades esperadas para um sistema limpo itinerante, como a dependência de temperatura $T^{5/3}$ da resistividade em seu FQCP.

O sistema $U_4Ru_7Ge_6$ é um composto de urânio com anisotropia mínima [12, 27]. Isso implica que as ondas de spin de um metal ferromagnético podem ser facilmente excitadas e desempenham um papel fundamental nas propriedades termodinâmicas e de transporte desse sistema a baixas temperaturas. Foi mostrado ainda que, à medida que o FQCP é abordado com o aumento da pressão, a rigidez da onda de spin se suaviza e obtemos seu comportamento crítico quântico. No material policristalino deste trabalho, isso é consistente com o esperado para um ferromagneto itinerante desordenado [33]. Também como perspectiva, experimentos de espalhamento de neutrons inelásticos podem ser realizados para medir diretamente a rigidez da onda de spin do sistema $U_4Ru_7Ge_6$. Isso pode ser comparado com os valores obtidos no presente estudo, usando experimentos

termodinâmicos. Especialmente interessante seria observar, com nêutrons, o amolecimento dos mágnons com o aumento da pressão.

Em resumo, os resultados deste trabalho sobre o composto ferromagnético $U_4Ru_7Ge_6$ fornecem fortes evidências da existência de uma transição de fase quântica ferro-para induzida por pressão neste sistema que é acompanhada por um amolecimento das excitações elementares da fase ordenada. Embora a desordem certamente desempenhe um papel no material deste trabalho, seu comportamento crítico quântico mostra características esperadas para um FQCP limpo e itinerante.

Por fim, é importante enunciar que a abordagem com experimentos termodinâmicos sobre ondas de spin apresentada neste trabalho é inédita, não explorada anteriormente para o sistema ferromagnético $U_4Ru_7Ge_6$. Mentink *et al.* [9] citam a possível contribuição de ondas de spin no seu estudo do calor específico desse composto; no entanto, não investigam tal fenômeno em trabalho.

Referências

- [1] Laura H. Greene, Joe Thompson, Jörg Schmalian, et al. Strongly correlated electron systems — Reports on the progress of the field. *Reports on Progress in Physics*, 80(3):030401, 2017. Citado na página 1.
- [2] Ye Chen, Zongfa Weng, Smidman Michael, Xin Lu, and Huiqiu Yuan. High-pressure studies on heavy fermion systems. *Chinese Physics B*, 25(7):077401, 2016. Citado na página 1.
- [3] Dai Aoki and Jacques Flouquet. Ferromagnetism and superconductivity in uranium compounds. *Journal of the Physical Society of Japan*, 81(1):011003, 2012. Citado na página 1.
- [4] P. F. S. Rosa, Yongkang Luo, E. D. Bauer, J. D. Thompson, P. G. Pagliuso, and Z. Fisk. Ferromagnetic Kondo behavior in UAuBi_2 single crystals. *Physical Review B*, 92(10):104425, 2015. Citado na página 1.
- [5] C. Adriano, P. F. S. Rosa, C. B. R. Jesus, T. Grant, Z. Fisk, D. J. Garcia, and P. G. Pagliuso. Magnetic properties of nearly stoichiometric CeAuBi_2 heavy fermion compound. *Journal of Applied Physics*, 117(17):17C103, 2015. Citado na página 1.
- [6] Mucio Continentino. *Quantum Scaling in Many-Body Systems: An Approach to Quantum Phase Transitions*. 2ª ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2017. Citado 8 vezes nas páginas 1, 29, 35, 36, 37, 54, 193 e 195.
- [7] L. G. Akselrud, J. P. Jarmoljuk, and E. I. Gladyshevskij. Crystal-structures of $\text{U}_4\text{Re}_7\text{Si}_6$ and $\text{U}_4(\text{RE}_{0.17}\text{SI}_{0.83})_{13}$. *Dopov. Akad Nauk Ukr. RSR, Ser. A*, (4):359–362, 1978. Citado 3 vezes nas páginas 1, 96 e 97.
- [8] B. Lloret, B. Buffat, B. Chevalier, and J. Etourneau. Structural, magnetic and electrical properties of some uranium ternary germanides: UM_2Ge_2 ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) and $\text{U}_4\text{M}_7\text{Ge}_6$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 67(2):232–238, 1987. Citado 25 vezes nas páginas 1, 2, 96, 97, 98, 100, 101, 102, 103, 104, 109, 110, 117, 118, 139, 141, 160, 164, 166, 167, 172, 176, 179, 205 e 207.
- [9] S. A. M. Mentink, G. J. Nieuwenhuys, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh. Thermal, electrical, and magnetic properties of $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$. *Journal of Applied Physics*, 69(8):5484–5486, 1991. Citado 29 vezes nas páginas 1, 2, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 106, 108, 113, 117, 118, 139, 141, 154, 155, 157, 158, 160, 163, 172, 176, 181, 183, 184, 185, 205 e 208.

- [10] H. H. Hill. *Plutonium 1970 and Other Actinides*. em: *AIME Nuclear Metallurgy Series* - Volume 17, Editado por: W. H. Miner. AIME, New York, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 90.
- [11] Hiroyuki Hidaka, Sosuke Takahashi, Yusei Shimizu, Tatsuya Yanagisawa, and Hiroshi Amitsuka. Pressure-induced quantum critical point in ferromagnet $U_4Ru_7Ge_6$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 80(Suppl. A):SA102, 2011. Citado 18 vezes nas páginas 1, 2, 97, 103, 104, 105, 106, 107, 109, 117, 118, 160, 176, 177, 187, 198, 205 e 207.
- [12] Michal Vališka, Martin Diviš, and Vladimír Sechovský. Uranium ferromagnet with negligible magnetocrystalline anisotropy: $U_4Ru_7Ge_6$. *Physical Review B*, 95(8):085142, 2017. Citado 29 vezes nas páginas 1, 2, 97, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 117, 141, 157, 160, 166, 176, 181, 185, 196, 197, 202, 205, 206, 207 e 271.
- [13] E. Colineau, F. Wastin, E. J. Higgins, and J. Rebizant. Magnetism of $U_4(Ru_{1-x}Os_x)_7Ge_6$ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 317:336–339, 2001. Citado 12 vezes nas páginas 1, 2, 97, 99, 100, 103, 104, 109, 117, 160, 163 e 205.
- [14] Samir F. Matar, Bernard Chevalier, and Rainer Pöttgen. The $U_4Re_7Si_6$ type - Trends in electronic structure and chemical bonding. *Solid State Sciences*, 27:5–10, 2014. Citado 10 vezes nas páginas 1, 96, 97, 98, 106, 114, 116, 117, 118 e 139.
- [15] Frederic Keffer. *Spin Waves*. em: *Ferromagnetism*, Encyclopedia of Physics - Volume XVIII/2, Editado por: H. P. J. Wijn, Editor Chefe: S. Flügge. Springer, Berlin, 1966. Citado 7 vezes nas páginas 2, 58, 59, 60, 61, 201 e 206.
- [16] Marek Pajda, J. Kudrnovský, Ilja Turek, Vaclav Drchal, and Patrick Bruno. Ab initio calculations of exchange interactions, spin-wave stiffness constants, and Curie temperatures of Fe, Co, and Ni. *Physical Review B*, 64(17):174402, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 206.
- [17] J. Mathon. Magnetic and electrical properties of ferromagnetic alloys near the critical concentration. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 306(1486):355–368, 1968. Citado 6 vezes nas páginas 2, 62, 64, 65, 66 e 67.
- [18] J. Larrea J., M. B. Fontes, A. D. Alvarenga, E. M. Baggio-Saitovitch, T. Burghardt, A. Eichler, and M. A. Continentino. Quantum critical behavior in a CePt ferromagnetic Kondo lattice. *Physical Review B*, 72(3):035129, 2005. Citado na página 2.

- [19] Mucio A. Continentino, Gloria M. Japiassu, and Amós Troper. Critical approach to the coherence transition in Kondo lattices. *Physical Review B*, 39(13):9734, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 195.
- [20] S. N. de Medeiros, M. A. Continentino, M. T. D. Orlando, M. B. Fontes, E. M. Baggio-Saitovitch, A. Rosch, and A. Eichler. Quantum critical point in $\text{CeCo}(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3$: Oral Presentation. *Physica B: Condensed Matter*, 281:340–342, 2000. Citado na página 2.
- [21] Mucio Amado Continentino, Suzana Nóbrega de Medeiros, M. T. D. Orlando, Magda Bittencourt Fontes, and E. M. Baggio-Saitovitch. Anisotropic quantum critical behavior in $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$. *Physical Review B*, 64(1):012404, 2001. Citado na página 2.
- [22] Khalid Alami-Yadri, H. Wilhelm, and D. Jaccard. Pressure-induced magnetically ordered Kondo lattice state in YbCu_2Si_2 . *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 6(1):5–11, 1998. Citado na página 2.
- [23] Stéphane Raymond, Didier Jaccard, Heribert Wilhelm, and Radovan Cerny. Transport evidence for pressure-induced superconductivity in CePd_2Si_2 . *Solid State Communications*, 112(11):617–620, 1999. Citado na página 2.
- [24] A. Demuer, Didier Jaccard, Ilya Sheikin, Stéphane Raymond, B. Salce, J. Thomasson, D. Braithwaite, and J. Flouquet. Further pressure studies around the magnetic instability of CePd_2Si_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(41):9335, 2001. Citado na página 2.
- [25] A. Demuer, Didier Jaccard, Ilya Sheikin, Stéphane Raymond, and J. Flouquet. Pressure tuning through the magnetic instability of CePd_2Si_2 . *Physica B: Condensed Matter*, 312:418–419, 2002. Citado na página 2.
- [26] Heribert Wilhelm and Didier Jaccard. Calorimetric and transport investigations of $\text{CePd}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$ ($x = 0$ and 0.02) up to 22 GPa. *Physical Review B*, 66(6):064428, 2002. Citado na página 2.
- [27] Michal Vališka, Milan Klicpera, Petr Doležal, Oscar Fabelo, Anne Stunault, Martin Diviš, and Vladimír Sechovský. Effect of lattice distortion on uranium magnetic moments in $\text{U}_4\text{Ru}_7\text{Ge}_6$ studied by polarized neutron diffraction. *Physical Review B*, 97(12):125128, 2018. Citado 11 vezes nas páginas 2, 97, 98, 114, 115, 116, 117, 202, 206, 207 e 271.
- [28] A. A. Menovsky. The crystal growth of pseudobinary and ternary cerium and uranium intermetallic compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 76:631–636, 1988. Citado 3 vezes nas páginas 2, 97 e 117.

- [29] T. R. Kirkpatrick and D. Belitz. Universal low-temperature tricritical point in metallic ferromagnets and ferrimagnets. *Physical Review B*, 85(13):134451, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 2, 3, 195, 196 e 207.
- [30] Jiří Pospíšil, Petr Opletal, Michal Vališka, Yo Tokunaga, Anne Stunault, Yoshinori Haga, Naoyuki Tateiwa, Béatrice Gillon, Fuminori Honda, Tomoo Yamamura, Vojtech Niznansky, Etsuji Yamamoto, and Dai Aoki. Properties and Collapse of the Ferromagnetism in $\text{UCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Al}$ Studied in Single Crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 85(3):034710, 2016. Citado na página 2.
- [31] T. R. Kirkpatrick and D. Belitz. Third law of thermodynamics and the shape of the phase diagram for systems with a first-order quantum phase transition. *Physical Review Letters*, 115(2):020402, 2015. Citado na página 2.
- [32] Petr Opletal, Jan Prokleška, Jaroslav Valenta, Petr Proschek, Vladimír Tkáč, Róbert Tarasenko, Marie Běhouňková, Šárka Matoušková, Mohsen M Abd-Elmeguid, and Vladimír Sechovský. Quantum ferromagnet in the proximity of the tricritical point. *npj Quantum Materials*, 2(1):29, 2017. Citado na página 2.
- [33] Manuel Brando, D. Belitz, Friedrich Malte Grosche, and T. R. Kirkpatrick. Metallic quantum ferromagnets. *Reviews of Modern Physics*, 88(2):025006, 2016. Citado 6 vezes nas páginas 2, 3, 26, 66, 104 e 207.
- [34] Brent Fultz. *Phase Transitions in Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 252.
- [35] Pierre Papon. Jacques Leblond e Paul H. E. Meijer. *The Physics of Phase Transitions - Concepts and Applications*. 2ª ed. Springer, Berlin, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 4, 6 e 7.
- [36] Hidetoshi Nishimori e Gerardo Ortiz. *Elements of Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford Graduate Texts. Oxford University Press, New York, 2011. Citado 6 vezes nas páginas 4, 5, 6, 10, 18 e 19.
- [37] Stephen J. Blundell. Katherine M. Blundell. *Concepts in Thermal Physics*. 2ª ed. Oxford University Press, Oxford, 2010. Citado na página 5.
- [38] Daniel I. Khomskii. *Basic Aspects of the Quantum Theory of Solids: Order and Elementary Excitations*. Cambridge University Press, Cambridge, 2010. Citado 6 vezes nas páginas 7, 45, 46, 48, 80 e 81.
- [39] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. Oxford University Press Inc, New York, 2001. Citado 7 vezes nas páginas 7, 12, 18, 172, 236, 240 e 241.

- [40] Praveen Chaddah. *First Order Phase Transitions of Magnetic Materials: Broad and Interrupted Transitions*. CRC Press, Boca Raton, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 8.
- [41] J. Flouquet and H. Harima. Heavy fermion material: Ce versus Yb case. *arXiv preprint arXiv:0910.3110*, 2009. Citado na página 8.
- [42] Liusuo Wu. *Quantum Critical Behaviors in Magnetic Systems: Yb₃Pt₄, YFe₂Al₁₀, and Yb₂Pt₂Pb*. PhD thesis, Stony Brook University. Citado na página 8.
- [43] Jan Svoboda. *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*. Springer, New York, 2010. Citado na página 9.
- [44] J. M. Yeomans. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Oxford University Press, New York, 1992. Citado 10 vezes nas páginas 10, 11, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 31 e 32.
- [45] H. Eugene Stanley. *Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, Oxford, 1971. Citado 6 vezes nas páginas 12, 13, 14, 28, 32 e 34.
- [46] Kannan M. Krishnan. *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials*. Oxford University Press Inc, New York, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 13, 14, 237 e 238.
- [47] Peter Mohn. *Magnetism in the Solid State: An Introduction*. Springer Series in Solid-State Sciences - Volume 134. Springer, Berlin, 2006. Citado 5 vezes nas páginas 15, 16, 17, 52 e 53.
- [48] Ralph Skomski. *Simple Models of Magnetism*. Oxford Graduate Texts. Oxford University Press, Oxford, 2008. Citado na página 15.
- [49] Jürgen Kübler. *Theory of Itinerant Electron Magnetism*. International Series of Monographs on Physics - Volume 106. Oxford University Press, New York, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17 e 236.
- [50] P. Mohn. ***Itinerant Electron Systems: Magnetism (Ferromagnetism)***. em: *Concise Encyclopedia of Magnetic Superconducting Materials*, 2^a ed., Editado por: K.H.J. Buschow. Elsevier, Oxford, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 21.
- [51] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, New York, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 238.
- [52] Anthony Arrott. Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms. *Physical Review*, 108(6):1394, 1957. Citado na página 20.

- [53] Anthony Arrott and John E. Noakes. Approximate equation of state for nickel near its critical temperature. *Physical Review Letters*, 19(14):786, 1967. Citado na página 20.
- [54] G. S. Rushbrooke. George A. Baker Jr.. P. J. Wood. **Heisenberg Model**. em: *Phase Transitions and Critical Phenomena - Series Expansions for Lattice Models*, volume 3, Editado por: C. Domb, M. S. Green. Academic Press, London, 1974. Citado na página 22.
- [55] R. J. Baxter. *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*. Academic Press, London, 1982. Citado na página 22.
- [56] D. I. Uzunov. *Introduction to the Theory of the Theory of Critical Phenomena: Mean Field, Fluctuations and Renormalization*. World Scientific, Singapore, 1993. Citado na página 23.
- [57] Matthias Vojta. Quantum phase transitions. *Reports on Progress in Physics*, 66(12):2069, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 26.
- [58] Subir Sachdev. *Quantum Phase Transitions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- [59] John A. Hertz. Quantum critical phenomena. *Physical Review B*, 14(3):1165, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 39.
- [60] A. J. Millis. Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems. *Physical Review B*, 48(10):7183, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 39.
- [61] Hilbert V. Löhneysen, Achim Rosch, Matthias Vojta, and Peter Wölfle. Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions. *Reviews of Modern Physics*, 79(3):1015, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.
- [62] G. R. Stewart. Non-fermi-liquid behavior in d - and f -electron metals. *Reviews of Modern Physics*, 73(4):797, 2001. Citado 7 vezes nas páginas 27, 35, 38, 39, 40, 48 e 87.
- [63] Tôru Moriya and Arisato Kawabata. Effect of spin fluctuations on itinerant electron ferromagnetism. *Journal of the Physical Society of Japan*, 34(3):639–651, 1973. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 39.
- [64] Tôru Moriya and Arisato Kawabata. Effect of spin fluctuations on itinerant electron ferromagnetism. II. *Journal of the Physical Society of Japan*, 35(3):669–676, 1973. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 39.

- [65] Tôru Moriya. *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*. Springer Series in Solid-State Sciences - Volume 56 - Editores da série: M. Cardona, P. Fulde, H.-J. Queisser. Springer, Berlin, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 62.
- [66] G. G. Lonzarich and L. Taillefer. Effect of spin fluctuations on the magnetic equation of state of ferromagnetic or nearly ferromagnetic metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18(22):4339, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 39.
- [67] Ralph Kenna. Bertrand Berche. ***Scaling and Finite-Size Scaling above the Upper Critical Dimension***. em: *Order, Disorder And Critically: Advanced Problems Of Phase Transition Theory*, volume 4, Editado por: Yuri Holovatch. World Scientific, Singapore, 2015. Citado na página 28.
- [68] John Cardy. *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 30.
- [69] Peter Kopietz. Lorenz Bartosch. Florian Schütz. *Introduction to the Functional Renormalization Group*. Lecture Notes in Physics - Volume 798. Springer, Berlin, 2010. Citado na página 35.
- [70] Matthias Vojta. *Thermal and Quantum Phase Transitions*. Disponível no site da Les Houches Doctoral Training in Statistical Physics, StatPhys 2015: <http://statphys15.inln.cnrs.fr/IMG/pdf/houches15_vojta.pdf>, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 38.
- [71] A. J. Leggett. *Quantum Liquids - Bose condensation and Cooper pairing in condensed-matter systems*. Oxford University Press, New York, 2006. Citado na página 40.
- [72] L. D. Landau. The theory of a Fermi liquid. *Soviet Physics JETP-USSR*, 3(6):920–925, 1957. Citado na página 41.
- [73] L. D. Landau. Oscillations in a Fermi liquid. *Soviet Physics JETP-USSR*, 5(1):101–108, 1957. Citado na página 41.
- [74] L. D. Landau. On the theory of the Fermi liquid. *Soviet Physics JETP-USSR*, 8(1):70, 1959. Citado na página 41.
- [75] L. D. Landau. E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics (Non-relativistic Theory)*. 3ª ed. Pergamon Press, Oxford, 1977. Citado na página 41.
- [76] L. Schiff. *Quantum Mechanics*. 3ª ed. McGraw-Hill, New York, 1968. Citado na página 41.

- [77] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. E. Dzyaloshinsk. *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*. 2^a ed., International Series of Monographs in Natural Philosophy - Volume 4 - Editado por: D. ter Haar. Pergamon Press, Oxford, 1965. Citado na página 42.
- [78] Philip B. Allen. ***Electron Transport***. em: *Conceptual Foundations of Material Properties: A Standard Model for Calculation of Ground- and Excited-State Properties*, Editado por: M. L. Cohen e S. G. Louie. Série: Contemporary Concepts of Condensed Matter Science, Editores da série: E. Burstein, M.L. Cohen, D.L. Mills e P.J. Stiles. Elsevier, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 42, 239 e 240.
- [79] Piers Coleman. *Introduction to Many-Body Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 42, 44, 45, 46 e 82.
- [80] C. M. Varma, Z. Nussinov, and Wim Van Saarloos. Singular or non-Fermi liquids. *Physics Reports*, 361(5-6):267–417, 2002. Citado 3 vezes nas páginas 42, 43 e 44.
- [81] Manfred Sigrist. *Solid State Theory*. Disponível no site do Institut für Theoretische Physik, do ETH - Eidgenössische Technische Hochschule, Zurich, <http://edu.itp.phys.ethz.ch/fs14/sst/Lecture-Notes.pdf>, 2014. Citado na página 42.
- [82] Prasanta K. Misra. *Physics of Condensed Matter*. Elsevier-Academic Press, Amsterdam, 2012. Citado na página 44.
- [83] Kosaku Yamada. *Electron Correlation in Metals*. Cambridge University Press, New York, 2004. Citado na página 44.
- [84] Gabriele Giuliani. Giovanni Vignale. *Quantum Theory of the Electron Liquid*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005. Citado na página 45.
- [85] Gordon Baym. Christopher Pethick. *Landau Fermi-liquid theory - Concepts and applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004. Citado na página 45.
- [86] M. J. Rice. Electron-electron scattering in transition metals. *Physical Review Letters*, 20(25):1439, 1968. Citado na página 46.
- [87] Miron Ya. Amusia. Konstantin G. Popov. Vasily R. Shaginyan. Vladimir A. Stepanovich. *Theory of Heavy-Fermion Compounds: Theory of Strongly Correlated Fermi-Systems*. Springer Series in Solid-State Sciences - Volume 182 - Editores da série: Roberto Merlin, Ann Aror, Hans-Joachim Queisser, Klaus von Klitzing. Springer, Cham, 2015. Citado na página 46.
- [88] A. E. Ruckenstein and C. M. Varma. A theory of marginal Fermi-liquids. *Physica C: Superconductivity*, 185:134–140, 1991. Citado na página 46.

- [89] Patrik Fazekas. *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*. Series in Modern Condensed Matter Physics - Vol. 5. World Scientific, Singapore, 2003. Citado na página 49.
- [90] Robert M. White. *Quantum Theory of Magnetism: Magnetic Properties of Materials*. 3ª Ed., Springer Series in Solid-State Sciences - Vol. 32, Editores da série: M. Cardona, P. Fulde, K. von Klitzing, R. Merlin, H.-J. Queisser, H. Störmer. Springer, Berlin, 2007. Citado na página 49.
- [91] Harald Ibach. Hans Lüth. *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. 4ª ed. - Advanced Texts in Physics. Springer, Berlin, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 49, 50, 51 e 236.
- [92] U. Rössler. *Solid State Theory: An Introduction*. 2ª ed. Physica-Verlag, Berlin, 2009. Citado na página 50.
- [93] Mark Jarrell. *Advanced Solid State Physics. Lectures. Chapter 8: Magnetism*. Disponível no site do Prof. Mark Jarrell, Department of Physics Astronomy, LSU - College of Science, http://www.phys.lsu.edu/jarrell/COURSES/SOLID_STATE/Chap8/chap8.pdf, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 51.
- [94] Wolfgang Nolting. Anupuru Ramakanth. *Quantum Theory of Magnetism*. Springer, Berlin, 2009. Citado 5 vezes nas páginas 51, 52, 54, 56 e 57.
- [95] J. Patterson. B. C. Bailey. *Solid-State Physics: Introduction to the Theory*. Springer, New York, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.
- [96] John J. Quinn. Kyung-Soo Yi. *Solid State Physics: Principles and Modern Applications*. Springer, Berlin, 2009. Citado na página 54.
- [97] Charles Kittel. *Quantum Theory of Solids*. Second Revised Printing. John Wiley Sons, New York, 1987. Citado 4 vezes nas páginas 54, 56, 57 e 58.
- [98] Daniel D. Stancil. Anil Prabhakar. *Spin Waves - Theory and Applications*. Springer, New York, 2009. Citado na página 58.
- [99] Norberto Majlis. *The Quantum Theory of Magnetism*. 2ª ed. World Scientific, Singapore, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 58, 59 e 62.
- [100] K. P. Sinha. N. Kumar. *Interactions in Magnetically Ordered Solids*. Oxford University Press, Oxford, 1980. Citado na página 58.
- [101] D. Wagner. *Introduction to the Theory of Magnetism*. Pergamon Press, Braunschweig, 1972. Citado na página 59.

- [102] Mathias Getzlaff. *Fundamentals of Magnetism*. Springer, Berlin, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 61.
- [103] Tôru Moriya. *Spin Fluctuations and a Unified Picture of Magnetism*. em: *Electron Correlation and Magnetism in Narrow-Band Systems: Proceedings of the Third Taniguchi International Symposium, Mount Fuji, Japan, November 1-5, 1980* - Editor: T. Moriya, Springer Series in Solid-State Sciences - Volume 29 - Editores da série: M. Cardona, P. Fulde, H.-J. Queisser. Springer, Berlin, 1981. Citado na página 62.
- [104] David Bohm and David Pines. A collective description of electron interactions. i. magnetic interactions. *Physical Review*, 82(5):625, 1951. Citado na página 62.
- [105] David Pines and David Bohm. A collective description of electron interactions: Ii. collective vs individual particle aspects of the interactions. *Physical Review*, 85(2):338, 1952. Citado na página 62.
- [106] David Bohm and David Pines. A collective description of electron interactions: Iii. coulomb interactions in a degenerate electron gas. *Physical Review*, 92(3):609, 1953. Citado na página 62.
- [107] Evgueni V. Chulkov. Irina Sklyadneva. Mackillo Kira. Stephan W. Koch. Jose M. Pitarke. Leonid M. Sandratskii. Paweł Buczek. Kunie Ishioka. Jeorg Scheafer. Martin Weinelt. *Quasi-Particles and Collective Excitations*. em: *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces - Volume 2: Fundamentals* - Editado por: Uwe Bovensiepen, Hrvoje Petek, and Martin Wolf. Wiley-VCH, Weinheim, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 63.
- [108] Harald Ibach. *Physics of Surfaces and Interfaces*. Springer, Berlin, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 63.
- [109] G. A. Gehring. *An Introduction to the Theory of Normal and Ferromagnetic Metals*. em: *Spin Electronics* - Editado por: Michael Ziese e Martin J. Thornton - Lecture Notes in Physics. Springer, Berlin, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 63.
- [110] David M. Edwards and E. P. Wohlfarth. Magnetic isotherms in the band model of ferromagnetism. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 303(1472):127–137, 1968. Citado na página 64.
- [111] Dietrich Belitz, Theodore R. Kirkpatrick, Andrew J. Millis, and Thomas Vojta. Nonanalytic magnetization dependence of the magnon effective mass in itinerant quantum ferromagnets. *Physical Review B*, 58(21):14155, 1998. Citado 3 vezes nas páginas 67, 195 e 196.

- [112] A. R. Mackintosh. Energy gaps in spin-wave spectra. *Phys. Letters*, 4(IS-600), 1963. Citado na página 67.
- [113] Niels Hessel Andersen and Henrik Smith. Electron-magnon interaction and the electrical resistivity of Tb. *Physical Review B*, 19(1):384, 1979. Citado 2 vezes nas páginas 68 e 201.
- [114] B. Raquet, M. Viret, E. Sondergard, O. Céspedes, and R. Mamy. Electron-magnon scattering and magnetic resistivity in 3d ferromagnets. *Physical Review B*, 66(2):024433, 2002. Citado 4 vezes nas páginas 68, 69, 202 e 204.
- [115] Philip Warren Anderson. Localized magnetic states in metals. *Physical Review*, 124(1):41, 1961. Citado na página 69.
- [116] Philip W. Anderson. Local moments and localized states. *Reviews of Modern Physics*, 50(2):191, 1978. Citado na página 69.
- [117] Vladimir Anisimov. Yuri Izyumov. *Electronic Structure of Strongly Correlated Materials*. Springer Series in Solid-State Sciences - Volume 163 - Editores da série: D. ter Haar. Springer, Berlin, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 70.
- [118] Gerald D. Mahan. *Many-Particle Physics*. 3^a ed., Physics of Solids and Liquids - Editado por: Jozef T. Devreese, Roger P. Evrany, Stig Lundqvist, Gerald D. Mahan, Norman H. March. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000. Citado na página 70.
- [119] S. Alexander and P. W. Anderson. Interaction between localized states in metals. *Physical Review*, 133(6A):A1594, 1964. Citado na página 70.
- [120] Alexander Cyril Hewson. *The Kondo problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1997. Citado 7 vezes nas páginas 70, 72, 74, 75, 76, 80 e 241.
- [121] Philip L. Taylor. Olle Heinonen. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2002. Citado na página 71.
- [122] Steffen Sykora and Klaus W. Becker. Heavy fermion properties of the Kondo Lattice model. *Scientific Reports*, 3:2691, 2013. Citado na página 71.
- [123] P. Pfeuty. R. Jullien. K. A. Penson. *Renormalization for Quantum Systems*. Real-Space Renormalization - Editado por: T. W. Burkhardt, J. M. J. van Leeuwen - Topics in Current Physics Series. Springer, Berlin, 1982. Citado na página 71.
- [124] Bernard Coqblin, M. Dolores Nunez-Regueiro, Alba Theumann, J. Roberto Iglesias, and S. G. Magalhães. Theory of the Kondo lattice: competition between Kondo

- effect and magnetic order. *Philosophical Magazine*, 86(17-18):2567–2580, 2006. Citado na página 71.
- [125] Christian Enss e Siegfried Hunklinger. *Low-Temperature Physics*. Springer, Berlin, 2005. Citado 8 vezes nas páginas 71, 72, 73, 74, 76, 77, 85 e 241.
- [126] G. R. Stewart. Heavy-fermion systems. *Reviews of Modern Physics*, 56(4):755, 1984. Citado 2 vezes nas páginas 72 e 201.
- [127] Prasanta Misra. *Heavy Fermions System*. Handbook of Metal Physics. Elsevier, Amsterdam, 2008. Citado 6 vezes nas páginas 72, 76, 81, 82, 85 e 86.
- [128] Ernst Bauer. Anomalous properties of Ce-Cu- and Yb-Cu-based compounds. *Advances in Physics*, 40(4):417–534, 1991. Citado na página 73.
- [129] Jenő Sólyom. *Fundamentals of the Physics of Solids - Volume 3: Normal, Broken-Symmetry and Correlated Systems*. Theoretical Solid State Physics: Interaction Among Electrons. Citado 3 vezes nas páginas 73, 82 e 83.
- [130] Z. Fisk, D. Hess, C. J. E. A. Pethick, D. Pines, J. Smith, J. Thompson, and J. Willis. Heavy-electron metals-new highly correlated states of matter. *Science*, 239(4835), 1988. Citado 3 vezes nas páginas 73, 74 e 75.
- [131] A. de Visser, J. J. M. Franse, and A. Menovsky. Resistivity of single-crystalline UPt₃ and its pressure dependence; interpretation by a spin-fluctuation model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 43(1):43–47, 1984. Citado na página 74.
- [132] A. de Visser, J. J. M. Franse, A. Menovsky, and T. T. M. Palstra. Spin fluctuations and superconductivity in UPt₃. *Physica B+C*, 127(1-3):442–447, 1984. Citado na página 76.
- [133] K. Kadowaki and S. B. Woods. Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-fermion compounds. *Solid State Communications*, 58(8):507–509, 1986. Citado na página 77.
- [134] H. R. Ott. **Phase transitions in heavy-electron materials**. em: *Theoretical and Experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions*, Editado por: L. C. Gupta e S. K. Malik. Citado na página 77.
- [135] A. J. Arko, John J. Joyce e Ladia Havela. **5f-Electron Phenomena in the Metallic State**. em: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements - Volume: 4, 4ª ed.*, Editado por: Lester R. Morss, Norman M. Edelstein, J. Fuger. Springer, Amsterdam, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 77, 90, 91 e 92.

- [136] S. Seo, V. A. Sidorov, H. Lee, D. Jang, Z. Fisk, J. D. Thompson, and T. Park. Pressure effects on the heavy-fermion antiferromagnet CeAuSb₂. *Physical Review B*, 85(20):205145, 2012. Citado na página 78.
- [137] Alexander Steppke, Robert KÜchler, Stefan Lausberg, Edit Lengyel, Lucia Steinke, Robert Borth, Thomas LÜhmann, Cornelius Krellner, Michael Nicklas, Christoph Geibel, et al. Ferromagnetic quantum critical point in the heavy-fermion metal YbNi₄(P_{1-x}As_x)₂. *Science*, 339(6122):933–936, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 78, 79 e 207.
- [138] D. P. Rojas, L. Fernández Barquín, C. Echevarria-Bonet, and J. Rodríguez Fernández. YbNi₂: A heavy fermion ferromagnet. *Solid State Communications*, 152(19):1834–1837, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 78 e 79.
- [139] H. R. Ott, H. Rudigier, P. Delsing, and Z. Fisk. Magnetic ground state of a heavy-electron system: U₂Zn₁₇. *Physical Review Letters*, 52(17):1551, 1984. Citado na página 78.
- [140] R. J. Trainor, M. B. Brodsky, B. D. Dunlap, and G. K. Shenoy. Itinerant f-electron antiferromagnetism in NpSn₃. *Physical Review Letters*, 37(22):1511, 1976. Citado na página 78.
- [141] M. R. Norman and D. D. Koelling. Itinerant antiferromagnetism in the nearly-heavy-fermion compound NpSn₃. *Physical Review B*, 33(6):3803, 1986. Citado na página 78.
- [142] H. Tsujii, E. Tanaka, Y. Ode, T. Katoh, T. Mamiya, S. Araki, R. Settai, and Y. Ōnuki. Magnetic order in the heavy fermion compound CeCu₆ at mK temperatures. *Physical Review Letters*, 84(23):5407, 2000. Citado na página 78.
- [143] A. Loidl, A. Krimmel, K. Knorr, G. Sparn, M. Lang, C. Geibel, S. Horn, A. Grauel, F. Steglich, B. Wetslau, et al. Local-moment and itinerant antiferromagnetism in the heavy-fermion system Ce(Cu_{1-x}Ni_x)₂Ge₂. *Annalen der Physik*, 504(2):78–91, 1992. Citado na página 78.
- [144] N. Egetenmeyer, J. L. Gavilano, A. Maisuradze, S. Gerber, D. E. MacLaughlin, G. Seyfarth, D. Andreica, A. Desilets-Benoit, A. D. Bianchi, Ch. Baines, et al. Direct observation of the quantum critical point in heavy fermion CeRhSi₃. *Physical Review Letters*, 108(17):177204, 2012. Citado na página 78.
- [145] R. Movshovich, A. Lacerda, P. C. Canfield, J. D. Thompson, and Z. Fisk. Fermi surface instability and symmetry breaking in heavy-fermion compound YbBiPt. *Physical Review Letters*, 73(3):492, 1994. Citado na página 79.

- [146] E. D. Bauer, Andrew D. Christianson, J. S. Gardner, V. A. Sidorov, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, and M. F. Hundley. Physical properties of the ferromagnetic heavy-fermion compound $\text{UIr}_2\text{Zn}_{20}$. *Physical Review B*, 74(15):155118, 2006. Citado na página 79.
- [147] Seiji J. Yamamoto and Qimiao Si. Metallic ferromagnetism in the Kondo lattice. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(36):15704–15707, 2010. Citado na página 80.
- [148] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, and J. L. Smith. UBe_{13} : An unconventional actinide superconductor. *Physical Review Letters*, 50(20):1595, 1983. Citado na página 81.
- [149] G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis, and J. L. Smith. Possibility of coexistence of bulk superconductivity and spin fluctuations in UPt_3 . *Physical Review Letters*, 52(8):679, 1984. Citado na página 81.
- [150] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. Van den Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh. Superconducting and magnetic transitions in the heavy-fermion system URu_2Si_2 . *Physical Review Letters*, 55(24):2727, 1985. Citado 3 vezes nas páginas 81, 95 e 205.
- [151] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, et al. Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe_2 . *Nature*, 406(6796):587, 2000. Citado na página 81.
- [152] C. Jayaprakash, H. R. Krishna-Murthy, and J. W. Wilkins. Two-impurity Kondo problem. *Physical Review Letters*, 47(10):737, 1981. Citado na página 81.
- [153] S. Doniach. The Kondo Lattice and Weak Antiferromagnetism. *Physica B+C*, 91:231–234, 1977. Citado na página 82.
- [154] A. D. Bianchi, E. Felder, A. Schilling, M. A. Chernikov, F. Hulliger, and H. R. Ott. Low-temperature properties of CePd_2In . *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 99(1):69–76, 1995. Citado na página 83.
- [155] H. R. Ott. **Heavy Electron Phenomena**. em: *Electron Correlations and Materials Properties*, Editado por: A. Gonis, N. Kioussis, M. Ciftan. Springer Science + Business Media, LLC, New York, 1999. Citado na página 83.
- [156] Mariella Alzamora Camarena. *Antiferromagnetismo e ponto crítico quântico no composto $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ sob pressão*. PhD thesis, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Citado na página 84.

- [157] A. H. Castro Neto, G. Castilla, and B. A. Jones. Non-Fermi liquid behavior and Griffiths phase in f -electron compounds. *Physical Review Letters*, 81(16):3531, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 84 e 88.
- [158] M. Brian Maple. Eric D. Bauer. Vivien S. Zapf e Jochen Wosnitzer. ***Unconventional Superconductivity in Novel Materials***. em: *The Physics of Superconductors - Volume II: Superconductivity in Nanostructures, High- T_c and Novel Superconductors, Organic Superconductors*, Editado por: K. H. Bennemann e J. B. Ketterson. Springer, 2004. Citado na página 85.
- [159] Robert H. Heffner. ***Muon Spin Relaxation Studies of Small-Moment Heavy Fermion Systems***. em: *Magnetism in Heavy Fermion Systems*, Editado por: Harry Brian Radousky. Series in Modern Condensed Matter Physics - Volume: 11. World Scientific, Singapura, 2000. Citado na página 85.
- [160] M. C. Aronson, M. B. Maple, P. De Sa, A. M. Tsvelik, and R. Osborn. Non-Fermi-liquid scaling in $UCu_{5-x}Pd_x$ ($x = 1, 1.5$): A phenomenological description. *EPL (Europhysics Letters)*, 40(3):245, 1997. Citado na página 88.
- [161] Michael Mehring. ***Internal Spin Interactions and Rotations in Solids***. em: *Solid-State NMR Studies of Biopolymers*, Editado por: Ann E. McDermott, Tatyana Polenova. Wiley and Sons, Chichester, 2010. Citado na página 88.
- [162] L. C. Gupta. M. S. Multani. ***Selected Topics in Magnetism***. Frontiers Solid State Science - Volume 2. World Scientific, Singapore, 1993. Citado na página 90.
- [163] V. Sechovský e L. Havela. ***Magnetism of Ternary Intermetallic Compounds of Uranium***. em: *Handbook of Magnetic Materials - Volume 11*, Editado por: K. H. J. Buschow. Elsevier Science, Amsterdam, 1998. Citado 7 vezes nas páginas 91, 92, 94, 95, 96, 102 e 117.
- [164] Vladimír Sechovský. Ladislav Havela. Karel Prokes e Alexander V. Andreev. ***Anomalous Magnetic and Related Electronic Properties of Uranium Intermetallic Compounds***. em: *Electron Correlations and Materials Properties*, Editado por: A. Gonis, N. Kioussis, M. Ciftan. Springer Science + Business Media, LLC, New York, 1999. Citado na página 92.
- [165] P. Thalmeier. G. Zwicknagl. O. Stockert. G. Sparn. F. Steglich. ***Superconductivity in Heavy Fermion Compounds***. em: *Frontiers in Superconducting Materials*, Editado por: A.V. Narlikar. Springer, Berlin, 2005. Citado na página 93.
- [166] Toshizo Fujita. Shin ichi Ikeda. Shijo Nishigori. Yuji Aoki. Toshiro Takabatake. Hironobu Fujii. ***Specific heat of some Uranium-based ternary compounds***.

- em: *Transport and Thermal Properties of f-Electron Systems*, Editado por: H. Fujii, T. Fujita, G. Oomi. Springer, New York, 1993. Citado na página 94.
- [167] R. A. Robinson, A. C. Lawson, V. Sechovsky, L. Havela, Y. Kergadallan, H. Nakotte, and F. R. De Boer. Magnetic and crystallographic structures in UTX intermetallic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 213:528–532, 1994. Citado na página 94.
- [168] Heinz Nakotte, A. Purwanto, R. A. Robinson, Karel Prokes, J. C. P. Klaasse, P. F. De Chatel, Frank R. de Boer, Ladislav Havela, V. Sechovský, Laura C. J. Pereira, et al. Hybridization effects in U_2T_2X compounds: Magnetic structures of U_2Rh_2Sn and U_2Ni_2In . *Physical Review B*, 53(6):3263, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 94 e 95.
- [169] R. A. Robinson. *Neutron scattering from heavy fermions*. em: *Magnetism in heavy fermions systems*, Series in Modern Condensed Matter Physics - Volume 11, Editado por: Harry B. Radousky. World Scientific, Singapore, 2000. Citado na página 95.
- [170] A. J. Dirkmaat, T. Endstra, E. Knetsch, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh. Magnetic and transport properties of UT_2Ge_2 ($T = 3d$ element) intermetallic compounds. *Le Journal de Physique Colloques*, 49(C8):C8–475, 1988. Citado na página 95.
- [171] A. J. Dirkmaat, T. Endstra, E. A. Knetsch, A. A. Menovsky, G. J. Niewenhuys, and J. A. Mydosh. Magnetic and transport properties of various UT_2Ge_2 ($T = 3d$ element) intermetallic compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 84(1-2):143–156, 1990. Citado na página 95.
- [172] M. Francois, G. Venturini, J. F. Mareche, B. Malaman, and B. Roques. De nouvelles séries de germaniures, isotopes de $U_4Re_7Si_6$, $ThCr_2Si_2$ et $CaBe_2Ge_2$, dans les systèmes ternaires R-T-Ge où R est un élément des terres rares et $T \equiv Ru, Os, Rh, Ir$: supraconductivité de $LaIr_2Ge_2$. *Journal of the Less. Common. Metals*, 113(2):231–237, 1985. Citado na página 96.
- [173] Y. Dalichaouch, M. B. Maple, M. S. Torikachvili, and A. L. Giorgi. Ferromagnetic instability in the heavy-electron compound URu_2Si_2 doped with Re or Tc. *Physical Review B*, 39(4):2423, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 96 e 97.
- [174] F. Wastin, J. Rebizant, J. P. Sanchez, A. Blaise, J. Goffart, J. C. Spirlet, C. T. Walker, and J. Fuger. New actinide ternary intermetallic compounds: synthesis, characterization and physical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 210(1-2):83–89, 1994. Citado na página 97.

- [175] Y. Sang, D. Belitz, and T. R. Kirkpatrick. Disorder dependence of the ferromagnetic quantum phase transition. *Physical Review Letters*, 113(20):207201, 2014. Citado na página 104.
- [176] H. Yamada. The influence of spin fluctuations on arrott plots for weak ferromagnets. *Physics Letters A*, 55(4):235–236, 1975. Citado na página 110.
- [177] L. A. Aslanov, G. V. Fetisov e J. A. K. Howard. *Crystallographic Instrumentation*. International Union of Crystallography - Volume: 7. Citado 2 vezes nas páginas 119 e 120.
- [178] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2):65–71, 1969. Citado na página 121.
- [179] Juan Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192(1-2):55–69, 1993. Citado na página 121.
- [180] Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes e Giovanna Machado. *Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. ediPUCRS, Porto Alegre, 2007. Citado na página 121.
- [181] George F. Vander Voort. *Metallography - Principles and Practice*. ASM International, Ohio, 2007. Citado na página 123.
- [182] Quantum Design, <<https://www.qdusa.com/techsupport/partsAndAccessories.html>>. Citado 2 vezes nas páginas 125 e 138.
- [183] R. Bachmann, F. J. DiSalvo Jr., T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H-U Thomas, et al. Heat capacity measurements on small samples at low temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 43(2):205–214, 1972. Citado 2 vezes nas páginas 125 e 127.
- [184] Quantum Design. *Physical Property Measurement System - Heat Capacity Option User's Manual*. Quantum Design, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 126 e 128.
- [185] Quantum Design, <<https://qdusa.com/products/dynacool.html>>. Citado 2 vezes nas páginas 126 e 137.
- [186] Luiz C. Sampaio, Flávio Garcia, Geraldo R. C. Cernicchiaro, and Armando Y. Takeuchi. Técnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22(3), 2000. Citado na página 129.
- [187] Quantum Design, <<http://www.qd-latam.com/site/products/technique/magnetometry/ppms-dynacool/>>. Citado na página 129.

- [188] Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Vibrating-sample_magnetometer>. Citado na página 129.
- [189] 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 137.
- [190] S. L. Bud'ko. *Estudo das transições topológicas de elétrons em metais puros (Gd, Re, In) sob pressão*. PhD thesis, Physical Technical Institute for High Pressure Physics, Moscow, Rússia, 1986 - em russo. Citado na página 132.
- [191] Quantum Design, <<https://www.qdusa.com/sitedocs/productBrochures/1070-002.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 137 e 138.
- [192] M. P. Nascimento, M. A. Continentino, A. López, Ana de Leo, D. C. Freitas, J. Larrera, Carsten Enderlein, J. F. Oliveira, E. Baggio-Saitovitch, Jiří Pospíšil, and M. B. Fontes. Magnon excitations and quantum critical behavior of the ferromagnet $U_4Ru_7Ge_6$. *Physical Review B*, 98(17):174431, 2018. Citado 24 vezes nas páginas 139, 140, 157, 160, 163, 172, 180, 181, 182, 183, 185, 188, 190, 191, 193, 194, 195, 196, 198, 199, 200, 201, 202 e 204.
- [193] D. J. Poutcharovsky and E. Parthe. The orthorhombic crystal structure of Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 , Os_2Si_3 and Os_2Ge_3 . *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 30(11):2692–2696, 1974. Citado 2 vezes nas páginas 139 e 252.
- [194] Ingmar Grenthe. Janusz Drozdzyński. Takeo Fujino. Edgar C. Buck. Thomas E. Albrecht-Schmitt e Stephen F. Wolf. **Uranium**. em: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, volume 1 - Editado por: Lester R. Morss. Norman M. Edelstein e Jean Fuger. Springer, Dordrecht, 2008. Citado na página 139.
- [195] Juan Rodríguez-Carvajal. *An Introduction to the Program FullProf 2000*. Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), 2001. Citado na página 156.
- [196] George W. Brindley. XLV. The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 36(256):347–369, 1945. Citado na página 156.
- [197] R. J. Hill and C. J. Howard. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 20(6):467–474, 1987. Citado na página 156.

- [198] Soshin Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism*. 2ª Ed., International Series of Monographs on Physics - Volume 94 - Editores: J. Birman, S. F. Edwards, R. Friend, C. H. Llewellyn Smith, M. Rees, D. Sherrington, G. Veneziano. Oxford University Press, Oxford, 2009. Citado na página 169.
- [199] Dinesh Martien. *Introduction to: AC susceptibility*. Quantum Design, <<https://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/ppms/1078-201.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 171 e 174.
- [200] M. Bałanda. ***Dynamic susceptibility of paramagnetic and exchange-coupled spin systems***. em: *Relaxation Phenomena: Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High-Tc Superconductors, Metallic Glasses*, Editado por: W. Haase, S. Wróbel. Springer, Berlin, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 171 e 174.
- [201] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 8ª ed. John Wiley and Sons, USA, 2004. Citado na página 172.
- [202] I. Sheikin, Y. Wang, F. Bouquet, P. Lejay, and A. Junod. Specific heat of heavy-fermion CePd₂Si₂ in high magnetic fields. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(28):L543, 2002. Citado na página 201.
- [203] M. B. Fontes, J. C. Trochez, B. Giordanengo, S. L. Bud'ko, D. R. Sanchez, E. M. Baggio-Saitovitch, and M. A. Continentino. Electron-magnon interaction in RNiBC (R= Er, Ho, Dy, Tb, and Gd) series of compounds based on magnetoresistance measurements. *Physical Review B*, 60(9):6781, 1999. Citado na página 201.
- [204] N. Engel, B. Chabot, and E. Parthé. Sc₄T₇Ge₆ (T ≡ Rh, Ir, Os, Ru) and Sc₄Ir₇Si₆ with the cubic U₄Re₇Si₆-type structure. *Journal of the Less Common Metals*, 96:291–296, 1984. Citado na página 205.
- [205] W. Schlabitz, J. Baumann, B. Pollit, U. Rauchschwalbe, H. M. Mayer, U. Ahlheim, and C. D. Bredl. Superconductivity and magnetic order in a strongly interacting fermi-system: URu₂Si₂. In *Ten Years of Superconductivity: 1980–1990*, pages 89–95. Springer, 1986. Citado na página 205.
- [206] S. K. Dhar, R. J. Begum, P. Raj, P. Suryanarayana, L. C. Gupta, and R. Vijayaraghavan. Effect of Ge substitution on the magnetic ordering of URu₂Si₂. *Solid State Communications*, 83(12):965–967, 1992. Citado na página 205.
- [207] T. Mito, M. Hattori, G. Motoyama, Y. Sakai, T. Koyama, K. Ueda, T. Kohara, M. Yokoyama, and H. Amitsuka. NMR and NQR investigations of local symmetry in the hidden order phase of URu₂Si₂. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 391, page 012044. IOP Publishing, 2012. Citado na página 205.

- [208] B. Lloret, B. Chevalier, P. Gravereau, B. Darriet, and J. Etourneau. Structural and magnetic properties of the $U_3M_4Ge_{13}$ ($M = Ru, Os, Rh, Ir$) ternary germanides. *Le Journal de Physique Colloques*, 49(C8):C8–487, 1988. Citado na página 205.
- [209] R. Troć and V. H. Tran. Magnetic properties of UT(Si, Ge) series. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 73(3):389–397, 1988. Citado na página 205.
- [210] A. Vernière, P. Lejay, P. Bordet, J. Chenavas, J. P. Brison, P. Haen, and J. X. Boucherle. Crystal structures and physical properties of some new ternary compounds U_2T_3X ($T = Ru, Os; X = Si, Ge$). *Journal of Alloys and Compounds*, 209(1-2):251–255, 1994. Citado na página 205.
- [211] Sílvio R. A. Salinas. *Introdução à Física Estatística*. 2ª ed. EdUSP - Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999. Citado na página 235.
- [212] Uichiro Mizutani. *Introduction to the Electron Theory of Metals*. Cambridge University Press, Cambridge, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 235 e 236.
- [213] Neil W. Ashcroft. N. David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Orlando, 1976. Citado na página 236.
- [214] Joseph Callaway. *Quantum Theory of the Solid State*. Parte B. Academic Press, New York, 1974. Citado na página 236.
- [215] Palgrave Macmillan Ltd. *Dictionary of Physics*. Volume 1. Palgrave Macmillan UK, London, 2004. Citado na página 236.
- [216] Nicola A. Spaldin. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. 2ª ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2011. Citado na página 237.
- [217] B. D. Cullity. C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. 2ª ed. IEEE Press/Wiley Sons, Ne Jersey, 2009. Citado na página 238.
- [218] D. L. Cox and M. Jarrell. The two-channel kondo route to non-fermi-liquid metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(48):9825, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 239 e 241.
- [219] Nicholas Kioussis. Yan Luo e Claudio Verdozzi. ***Tuning the Magnetism of Ordered and Disordered Strongly-Correlated Electron Nanoclusters***. em: *Physics of Spin in Solids: Materials, Methods and Applications*, Editado por: Samed Halilov. Springer, Cambridge, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 239 e 241.
- [220] Roland K. Kawakami. Kathleen McCreary e Yan Li. ***Fundamentals of Spintronics in Metal and Semiconductor Systems***. em: *Nanoelectronics and Photonics: From Atoms to Materials, Devices, and Architectures*, Editado por: Anatoli

- Korkin, Federico Rosei. Cambridge University Press, Cambridge, 1997. Citado na página 241.
- [221] Frank Steglich, Christoph Geibel, Robert Modler, Michael Lang, Peter Hellmann, and Philipp Gegenwart. Classification of strongly correlated f -electron systems. *Journal of Low Temperature Physics*, 99(3):267–281, 1995. Citado na página 241.
- [222] S. Ramakrishnan e Girish Chandra. ***Resistivity and Susceptibility Studies on CeCu_{6-x}Au_x Alloys***. em: *Theoretical and Experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions*, Editado por: L. C. Gupta e S. K. Malik. Plenum Press, New York, 1987. Citado na página 241.
- [223] Thomas Ryan. *Estatística Moderna Para Engenharia*. Elsevier Brasil, Brasil, 2009. Citado na página 242.
- [224] Vitalij Pecharsky e Peter Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, New York, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 242, 244, 245 e 247.
- [225] Carlos de Oliveira Paiva Santos. *Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen*. Disponível no site da LabCACC - Laboratório Computacional de Análises Cristalográficas e Cristalinas, do Instituto de Química de Araraquara, UNESP: http://labcacc.net.br/PDF/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf. Citado 2 vezes nas páginas 243 e 244.
- [226] Edward Prince. ***Mathematical Aspects of Rietveld Refinement***. em: *The Rietveld Method* - Editado por: R. A. Young - International Union of Crystallography - Monographs on Crystallography. Oxford University Press, Oxford, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 244 e 245.
- [227] B. H. Toby. *Powder dictionary (pdCIF)*. em: *International Tables for Crystallography: Definition and exchange of crystallographic data*, Volume: G - Editado por: Sydney Hall e Brian McMahon. Springer, Netherlands, 2005. Citado na página 244.
- [228] M. A. García Aranda. A. Cabeza Díaz e A. G. de la Torre. ***Fundamentos del Método de Rietveld***. em: *El método de Rietveld* - Editado por: Vicente José Esteve Cano - Ciències Experimentals, Número 9. Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, 2006. Citado na página 245.
- [229] Georg Will. *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Springer, Berlin, 2006. Citado na página 245.

- [230] Eric J. Mittemeijer e Udo Welzel. *Diffraction Line-Profile Analysis*. em: *Modern Diffraction Methods* - Editado por: Eric J. Mittemeijer e Udo Welzel. Wiley-VCH, Weinheim, 2013. Citado na página 246.
- [231] Henry E. Fischer. *Magnetic Cooling*. em: *Experimental Techniques in Condensed Matter Physics at Low Temperatures* - Advanced Books Classics, Editado por: Robert C. Richardson e Eric N. Smith. Westview Press, USA, 1998. Citado na página 248.
- [232] Guy K. White. *Experimental Techniques in Low-Temperature Physics*. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. Oxford University Press, Oxford, 1987. Citado na página 248.
- [233] Frank Pobell. *Matter and Methods at Low Temperatures*. 3ª ed., Springer, Berlin, 2007. Citado na página 248.
- [234] Mamata Mukhopadhyay. *Fundamentals of Cryogenic Engineering*. PHI Learning, New Delhi, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 248 e 249.
- [235] Cavendish Laboratory. *Milli-Kelvin ADR Manual*. Cambridge University, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 249 e 250.
- [236] Daniel C. Fredrickson, Stephen Lee, Roald Hoffmann, and Jianhua Lin. The nowotny chimney ladder phases: Following the c_{pseudo} clue toward an explanation of the 14 electron rule. *Inorganic Chemistry*, 43(20):6151–6158, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 251 e 252.
- [237] D. J. Poutcharovsky, K. Yvon, and E. Parthe. Diffusionless phase transformations of Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 and Ru_2Sn_3 : I. crystal structure investigations. *Journal of the Less Common Metals*, 40(1):139–144, 1975. Citado na página 252.
- [238] C. P. Susz, J. Muller, K. Yvon, and E. Parthé. Diffusionless phase transformations of Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 and Ru_2Sn_3 II: Electrical and magnetic properties. *Journal of the Less Common Metals*, 71(1):P1–P8, 1980. Citado 3 vezes nas páginas 252, 253 e 255.
- [239] Alex Borshchevsky and Jean-Pierre Fleurial. Ru_2Ge_3 : crystal growth and some properties. *Journal of Crystal Growth*, 137(1-2):283–288, 1994. Citado 4 vezes nas páginas 253, 254, 255 e 256.
- [240] M. A. Hayward and R. J. Cava. The effect of elemental substitution on the electronic properties of Ru_2Ge_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(25):6543, 2002. Citado na página 254.

- [241] M. A. Hayward, A. P. Ramirez, and R. J. Cava. Structure, stoichiometry, and properties of the chimney-ladder phases $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3+x}$ ($0 < x < 1$). *Journal of Solid State Chemistry*, 166(2):389–394, 2002. Citado na página 254.
- [242] W. Henrion, M. Rebien, V. N. Antonov, and O. Jepsen. Optical characterization of Ru_2Si_3 and Ru_2Ge_3 by various spectroscopic methods and by band structure calculations. In *Solid State Phenomena*, volume 67, pages 471–476. Trans. Tech. Publ., 1999. Citado na página 254.
- [243] W. Henrion, M. Rebien, A. G. Birdwell, V. N. Antonov, and O. Jepsen. Optical interband spectra and band structure of Ru_2Si_3 and Ru_2Ge_3 . *Thin Solid Films*, 364(1):171–176, 2000. Citado na página 254.
- [244] D. B. Migas, L. Miglio, V. L. Shaposhnikov, and V. E. Borisenko. Structural, electronic and optical properties of Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 , Os_2Si_3 and Os_2Ge_3 . *Physica Status Solidi (B)*, 231(1):171–180, 2002. Citado na página 254.
- [245] Victor L. Shaposhnikov and Victor E. Borisenko. Fundamental electronic and optical properties. In *Semiconducting Silicides*, pages 181–241. Springer, 2000. Citado na página 254.
- [246] Y. Imai and A. Watanabe. Consideration of the validity of the 14 valence electron rule for semiconducting chimney-ladder phase compounds. *Intermetallics*, 13(2):233–241, 2005. Citado na página 254.
- [247] G. H. Lander, E. S. Fisher, and S. D. Bader. The solid-state properties of uranium: A historical perspective and review. *Advances in Physics*, 43(1):1–111, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 256 e 257.
- [248] Nathan R. Gubel. Kenneth H. Eckelmeyer. Kimbberly N. Johnson. Mark J. Jackson e Jonatan S. Morrell. **Introduction to Uranium**. em: *Uranium Processing and Properties* - Editado por: Jonathan S. Morrell e Mark J. Jackson. Springer, New York, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 256, 257 e 263.
- [249] W. F. Gale e T. C. Totemeier. *Smitthells Metals Reference Book*. 8ª ed. Elsevier-ASM International, Oxford, 2004. Citado na página 257.
- [250] Sigurds Arajs, Robert H. Flora, and Elmer E. Anderson. Electrical resistivity and thermoelectric power of polycrystalline uranium at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 37(1):89–95, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 257 e 258.
- [251] M. B. Brodsky, N. J. Griffin, and M. D. Odie. Electrical resistivity of alpha uranium at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, 40(2):895–897, 1969. Citado 2 vezes nas páginas 258 e 259.

- [252] G. H. Lander. Charge-density waves in α -uranium: A story of endless surprises. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 29(1-3):271–281, 1982. Citado na página 259.
- [253] G. H. Lander, H. G. Smith, and N. Wakabayashi. The low-temperature phase transition in α -uranium: An old problem revisited. *Journal of Nuclear Materials*, 95(3):307–310, 1980. Citado na página 259.
- [254] J. C. Lashley, B. E. Lang, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, G. M. Schmiedeshoff, E. C. Gay, C. C. McPheeters, D. J. Thoma, W. L. Hults, J. C. Cooley, et al. Low-temperature specific heat and critical magnetic field of α -uranium single crystals. *Physical Review B*, 63(22):224510, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 259, 261 e 263.
- [255] T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, E. S. Fisher, T. F. Smith, and W. H. Zachariasen. Superconductivity of alpha-uranium and the role of 5f electrons. *Science*, 152(3723):755–757, 1966. Citado na página 259.
- [256] T. F. Smith and E. S. Fisher. Superconductivity and phase transitions in single-crystal and polycrystal α -U at high pressure. *Journal of Low Temperature Physics*, 12(5):631–641, 1973. Citado na página 259.
- [257] C. Palmy and E. S. Fisher. Superconductivity of an α -uranium single crystal under pressure. *Solid State Communications*, 8(8):655–657, 1970. Citado na página 259.
- [258] H. H. Chiswick, A. E. Dwight, L. T. Lloyd, M. V. Nevitt, and S. T. Zegler. Advances in the physical metallurgy of uranium and its alloys. Technical report, Argonne National Lab., Lemont, Ill., 1958. Citado na página 259.
- [259] L. F. Bates and D. Hughes. The magnetic susceptibility of metallic uranium. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 67(1):28, 1954. Citado na página 259.
- [260] C. J. Kriessman Jr and T. R. McGuire. The magnetic susceptibility of uranium. *Physical Review*, 85(1):71, 1952. Citado 2 vezes nas páginas 260 e 262.
- [261] Martin Peehs, Thomas Walter, and Sabine Walter. Uranium, uranium alloys, and uranium compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 260 e 261.
- [262] Harold Max Rosenberg. The thermal conductivity of metals at low temperatures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 247(933):441–497, 1955. Citado 2 vezes nas páginas 260 e 261.

- [263] James C. Ho, Norman E. Phillips, and T. F. Smith. Heat capacity of α uranium at a pressure of 10 kbar, between 0.3 and 6° K. *Physical Review Letters*, 17(13):694, 1966. Citado na página 261.
- [264] J. Crangle and J. Temporal. Heat capacity and transformations in α -uranium at low temperature. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 3(6):1097, 1973. Citado 2 vezes nas páginas 261 e 262.
- [265] S. D. Bader, Norman E. Phillips, and E. S. Fisher. Low-temperature heat capacity of α -uranium and its relation to the pressure dependence of $t c$. *Physical Review B*, 12(11):4929, 1975. Citado na página 261.
- [266] R. O. A. Hall and M. J. Mortimer. Low-temperature specific heat anomalies in polycrystalline α -uranium. *Journal of Low Temperature Physics*, 27(1):313–316, 1977. Citado na página 261.
- [267] C. W. Dempsy, J. E. Gordon, and R. H. Romer. Hyperfine specific heat of uranium metal. *Physical Review Letters*, 11(12):547, 1963. Citado na página 261.
- [268] V. P. Sinha, P. V. Hegde, G. J. Prasad, G. K. Dey, and H. S. Kamath. Phase transformation of metastable cubic γ -phase in U-Mo alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 506(1):253–262, 2010. Citado na página 263.
- [269] A. A. Abou-Zahra and F. H. Hammad. The uranium-rich region of the uranium-ruthenium binary system. *Journal of the Less Common Metals*, 48(1):177–181, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 263 e 264.
- [270] S. Sowa, M. Krupska, M. Paukov, V. Buturlim, and L. Havela. Structure and properties of U alloys with selected d-metals and their hydrides. *Physica B: Condensed Matter*, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 263, 264, 265 e 266.

Apêndices

APÊNDICE A – Tópicos de magnetismo

A.1 Paramagnetismo e diamagnetismo em metais

Cada elétron possui liberdade associada com seu spin e transporta um momento magnético decorrente do seu momento angular. Dessa forma, o campo magnético se acopla aos spins e ao movimento orbital dos elétrons de condução no modelo de elétron livre, separando a banda de condução em duas: uma com elétrons de spin $+\frac{1}{2}$ e outra com elétrons de spin $-\frac{1}{2}$. A resposta paramagnética a campo nulo no estado fundamental para esse modelo caracteriza o *paramagnetismo de Pauli* e é dada por:

$$\chi_P \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T=0, V, N, H=0} = \frac{3N\mu_B^2}{2\varepsilon_F} \quad (\text{A.1})$$

[211], onde N é o número de elétrons livres do sistema metálico, $\mu_B \equiv e\hbar/2mc$ é o magnéton de Bohr e ε_F é a energia de Fermi e recordando que a densidade de estados no nível de Fermi para ambos os spins¹, $N(\varepsilon_F)$, em $T = 0$ é expressa por:

$$N(\varepsilon_F(T = 0)) = \frac{3N}{2\varepsilon_F} = \frac{3N}{2k_B T_F} \quad (\text{A.2})$$

[212], sendo $k_B \equiv 1,3806503 \cdot 10^{-23}$ J/K a constante de Boltzmann e T_F a temperatura de Fermi; ao passo que, para temperaturas finitas, no limite degenerado, $T \ll T_F$, a suscetibilidade a campo nulo é dada por:

$$\chi_P = \frac{3N\mu_B^2}{2\varepsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right) + \dots \right] \quad (\text{A.3})$$

que possui a primeira correção por causa das flutuações térmicas [211]. Vê-se, portanto, que, como elétrons deslocalizados obedecem à estatística de Fermi-Dirac, o paramagnetismo nos metais é um efeito fraco, muito menor do que aquele observado em materiais isolantes, e praticamente independente da temperatura no modelo de elétron livre. A contribuição para o paramagnetismo vem dos spins dos elétrons de condução de cada átomo do metal.

¹ $N(\varepsilon_F)$ é o dobro da densidade de estados para um spin $N_{\uparrow, \downarrow}(\varepsilon_F)$.

Outro fenômeno presente em sistemas metálicos é o diamagnetismo², este caracterizado pelo magnetismo induzido na direção oposta ao campo aplicado. Quando esse magnetismo está associado ao movimento espiral dos elétrons de condução (causado pela força de Lorentz), sendo tratado pela mecânica quântica de Landau, é denominado de *diamagnetismo de Landau*, este também independente da temperatura [212, 213]. À vista disso, a suscetibilidade magnética de um sistema de elétrons livres tem contribuição tanto do paramagnetismo de Pauli quanto do diamagnetismo de Landau. A suscetibilidade de Landau, também chamada *suscetibilidade de Landau-Peierls*, no estado fundamental em campo nulo é expressa por:

$$\chi_L = -\frac{1}{2} \frac{N\mu_B^2}{\varepsilon_F} \quad (\text{A.4})$$

[49], isto é, a magnitude da suscetibilidade de Landau é um terço da suscetibilidade de Pauli. Os elétrons, contudo, estão se movendo em uma rede cristalina e não no vácuo; por essa razão, assumindo uma banda esférica de portadores de carga com massa efetiva m^* [91, 214], a densidade de estados no nível de Fermi tem um ganho de m^*/m . Em vista disso, a Equação (A.4) é reescrita como:

$$\chi_L = -\frac{1}{2} \frac{N\mu_B^2}{\varepsilon_F} \left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \quad (\text{A.5})$$

[49] e a suscetibilidade de um sistema de elétron livre de todo o sólido no estado fundamental, portanto, é dada por:

$$\chi_0 = \chi_P \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*}\right)^2\right] \quad (\text{A.6})$$

[39, 91]. No entanto, os elétrons que estão presos aos íons também contribuem para a suscetibilidade magnética, porque o campo magnético também os atinge e induz uma corrente oposta ao campo, independente da temperatura, caracterizando o chamado *diamagnetismo iônico*. Segundo a Equação (A.6), os portadores de carga podem apresentar comportamento ou paramagnético ou diamagnético, a depender do valor da massa efetiva [91]. Observa-se a partir da Equação (A.5) que o diamagnetismo de Landau no modelo de elétron livre é bastante pequeno, mas torna-se grande se a massa efetiva é pequena.

A.2 Anisotropia magnetocristalina

A anisotropia é a dependência direcional das propriedades físicas de uma substância, especialmente, em sólidos cristalinos [215]. Em materiais magnéticos, a anisotropia

² Todo material possui o diamagnetismo. No entanto, como esse fenômeno é um efeito muito fraco nos materiais que possuem spins desemparelhados, os fenômenos que atraem o material para o campo magnético produzem efeitos mais pronunciados.

magnética é definida como um fenômeno pelo qual a magnetização espontânea tem preferência de orientação ao longo de uma determinada direção. Dentre os diferentes tipos de anisotropia magnética, a *anisotropia magnetocristalina*, definida como a tendência da magnetização em se alinhar ao longo de uma direção cristalográfica [216], é a única que é uma propriedade intrínseca do material magnético, por refletir a sua simetria de rede cristalina.

As direções cristalográficas preferenciais são classificadas como *eixo fácil de magnetização*, ou simplesmente *eixo fácil*, uma vez que o material apresenta um menor campo de saturação quando o campo magnético externo é aplicado ao longo dessa direção. O chamado *eixo de difícil magnetização*, ou apenas *eixo difícil*, é aquele com maior campo de saturação. A Figura A.1 [216] ilustra a curva de magnetização esquemática para um ferromagneto simples. Em ambos os eixos, a magnetização de saturação é alcançada, mas é necessário aplicar um campo magnético muito maior no eixo difícil do que no eixo fácil, para que tal saturação seja alcançada. Um material comumente exemplificado é o ferro de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (*bcc*), exibido na Figura A.2. Analisando a figura, verifica-se que o eixo fácil é a direção $\langle 100 \rangle$, que corresponde à aresta do cubo, enquanto as direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ (diagonal de corpo) são eixos intermediário e difícil, respectivamente. Todas as outras cinco direções que correspondem à aresta do cubo são eixos fáceis, ao passo que as demais orientações do cristal são intermediárias. Observe-se, assim, a dependência do processo de magnetização com a orientação, uma vez que ele difere quando o campo é aplicado ao longo de diferentes direções cristalográficas do material. Magnetos cujo processo de magnetização é altamente dependente da orientação possuem forte anisotropia magnetocristalina.

As direções preferenciais de alinhamento dos momentos magnéticos são associadas

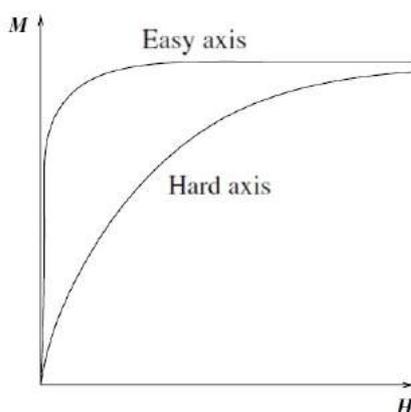


Figura A.1 – Curvas de magnetização esquemática para um ferromagneto com o campo orientado ao longo das direções fácil e difícil. Ilustração retirada da Ref. [216].

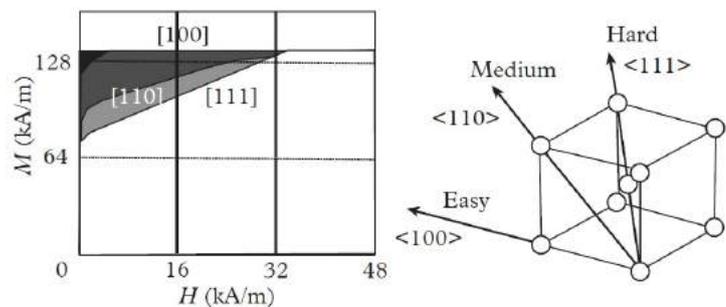


Figura A.2 – Curvas de magnetização para o campo aplicado ao longo de diferentes direções cristalográficas para o Fe_{bcc} . Figura reproduzida da Ref. [46].

à energia de anisotropia magnetocristalina, esta definida como:

$$\varepsilon_{mc} = \int_0^M \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} = \mathcal{W} \quad (\text{A.7})$$

[46]. Essa equação expressa que o trabalho realizado por unidade de volume, \mathcal{W} , por um campo externo na magnetização de um ferromagneto a temperatura ambiente é armazenada no cristal como energia magnetocristalina [46]. Portanto, isso significa que as áreas hachuradas da Figura A.2 são medidas da energia magnetocristalina do Fe_{bcc} . A energia é mínima quando os momentos magnéticos estão orientados ao longo dos eixos fáceis; em contrapartida, a energia é maior quando a magnetização aponta ao longo do eixo difícil.

A simetria da anisotropia magnetocristalina é sempre a mesma da estrutura cristalina. Assim sendo, a energia de anisotropia pode ser expandida, para diferentes simetrias, como:

- *cúbica*: $\varepsilon_{mc} = K_{1c}(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_{2c}(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2)$
- *tetragonal*: $\varepsilon_{mc} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K'_2 \sin^4 \theta \cos 4\phi + K_3 \sin^6 \theta + K'_3 \sin^6 \theta \sin 4\phi$
- *hexagonal*: $\varepsilon_{mc} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K'_3 \sin^6 \phi$

[51], onde K_i , K'_i e K_{ic} são as chamadas *constantes de anisotropia* e α_i são os cossenos de direção da magnetização de saturação relativa aos eixos do cristal cúbico. Diferentemente da simetria cúbica, as simetrias tetragonal e hexagonal possuem suas energias de anisotropia magnetocristalina expandidas em função apenas do ângulo θ entre o vetor de magnetização e o eixo fácil. Isso porque as simetria tetragonal e hexagonal causam uma energia de anisotropia uniaxial. Assim, verifica-se que há dois tipos de anisotropia magnetocristalina: uniaxial e cúbica. O eixo fácil da simetria tetragonal é ao longo da direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$, que corresponde à diagonal de corpo, enquanto o eixo fácil da simetria hexagonal é ao longo do eixo hexagonal.

A origem da anisotropia magnetocristalina é devido principalmente ao acoplamento spin-órbita [217]. Quando um campo magnético externo aplicado tenta reorientar a direção do spin do elétron, o orbital deste também tende a ser reorientado. Por outro lado, o orbital também é fortemente acoplado com a rede cristalina e, portanto, resiste à tentativa de rotacionar o eixo de spin. A energia de anisotropia é aquela necessária para rotacionar o sistema de spin de um domínio para longe do eixo fácil e, assim, superar o acoplamento spin-órbita. Materiais com acoplamento spin-órbita muito fraco possuem fraca anisotropia magnetocristalina. Esse é o caso da maioria dos materiais. Todavia, os compostos de terras-raras possuem um forte acoplamento spin-órbita, porque os elementos terras-raras são pesados. Por exemplo, o térbio possui número quântico orbital total

$L = 3$; logo, possui uma forte anisotropia magnetocristalina; em contrapartida, o gadolínio possui $L = 0$; então, não exibe anisotropia magnetocristalina.

A.3 Efeito Kondo de impureza única

O *efeito Kondo* é o processo onde os elétrons de condução blindam o momento magnético local. Tal interação, que é de curto alcance, leva ao cancelamento do caráter magnético do spin da impureza magnética, porque o acoplamento com a nuvem de elétrons de condução é antiferromagnético. Como consequência, ocorre o aumento da resistividade elétrica em baixas temperaturas – causado pelas fortes colisões dos elétrons de condução com os momentos locais magnéticos dos íons da impureza – e a queda da suscetibilidade magnética abaixo do valor esperado da lei de Curie – porque a magnetização cai abaixo do seu valor de momento livre.

A temperatura característica do efeito Kondo é chamada de *temperatura Kondo*, T_K , que se relaciona com a energia de Fermi através da equação:

$$k_B T_K \approx \varepsilon_F \left(\frac{J}{\varepsilon_F} \right)^{1/2} \exp(\varepsilon_F/J) \quad (\text{A.8})$$

onde J é o acoplamento de interação antiferromagnética entre o momento local e os elétrons de condução e ε_F é a energia de Fermi dos elétrons de condução [218]. Em função da densidade de estados dos elétrons de condução no nível de Fermi $N(\varepsilon_F)$, tem-se:

$$T_K \propto \exp(-1/N(\varepsilon_F)J) \quad (\text{A.9})$$

[219]. Em $T \ll T_K$, o momento magnético da impureza é essencialmente livre, ou seja, interage fracamente com os elétrons de condução e, portanto, o problema é tratado como uma perturbação.

É chamado *modelo Kondo de impureza única* aquele que descreve o fenômeno em sistemas com concentração de impurezas suficientemente baixa, de modo que uma impureza não "sinta" a influência de seu vizinho mais próximo. Sistemas assim diluídos sofrem o *efeito Kondo de impureza única*. A Figura A.3 mostra o comportamento da resistividade elétrica de um filme de ouro de alta pureza em função da temperatura antes e depois de implantar impurezas de ferro [78]. Observa-se que, após a implantação dessa impureza, há o aparecimento de um mínimo de resistividade em torno de 8,0 K. É esta temperatura crítica onde a resistividade é mínima a temperatura Kondo para esse material. Vê-se, ainda, que $\rho(T)$ aumenta em $T > T_K$, por causa do espalhamento dos elétrons de condução com os fônons, que aumentam o seu número à medida que a temperatura aumenta; por outro lado, $\rho(T)$ também aumenta em $T \leq T_K$, devido às colisões desses elétrons com

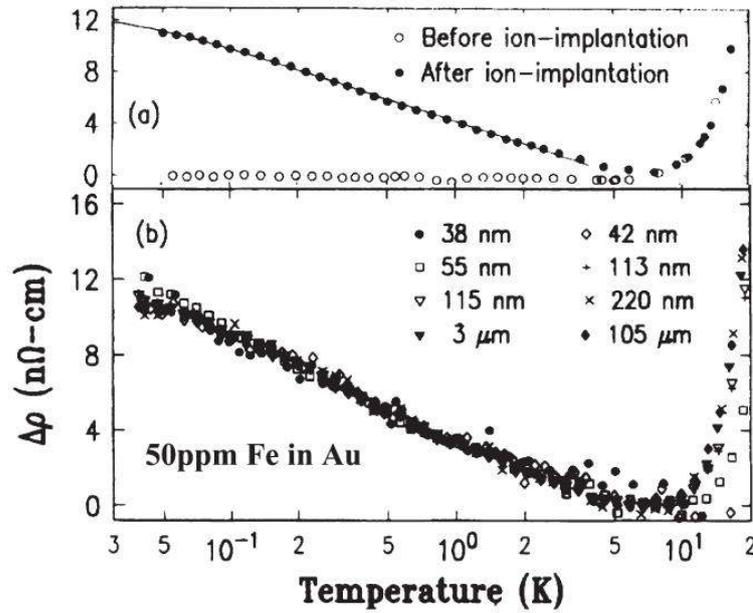


Figura A.3 – Mínimo de resistividade em $T_K = 8,0$ K observado para o filme de ouro após a implantação de ferro, usado como a impureza magnética. Abaixo de $8,0$ K, o espalhamento de fônons não é mais observado, ocorrendo apenas no intervalo de 8 a 20 K. Reprodução da Ref. [78].

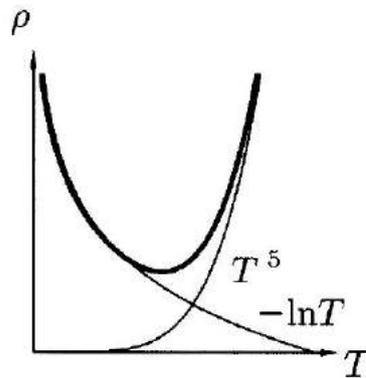


Figura A.4 – Resistividade em função da temperatura, onde se observa um mínimo. A resistividade é a soma do termo proporcional a T^5 e um termo dado por $J \ln T \propto -\ln T$ nessa região de baixa temperatura. Reprodução da Ref. [39].

a impureza magnética, visto que nessa região o espalhamento devido aos fônons não é observável. Portanto, tem-se que o efeito Kondo acrescenta mais uma parcela à equação da resistividade, que é proporcional a $J \ln T \propto -\ln T$ (visto que $J < 0$), como mostra a Figura A.4 [39].

A.4 Acoplamento RKKY

Os momentos magnéticos locais interagem entre si via interação de troca, onde têm a tendência de permanecerem paralelos entre si. O mecanismo indireto dessa inte-

ração ocorre quando os elétrons de condução são os mediadores: os spins do momento magnético localizado polarizam os elétrons de condução, que, por sua vez, acoplam-se a outros momentos magnéticos localizados da vizinhança a uma distância r . Essa é a definição do *acoplamento RKKY* (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*), que, portanto, possui uma interação de troca dependente de r , dada por:

$$J_{RKKY} \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^2} \quad (\text{A.10})$$

para r grande ($r \gg k_F^{-1}$) e assumindo uma superfície de Fermi como esférica, sendo k_F o seu raio [39]. Essa interação é oscilatória, devido à nitidez da superfície de Fermi, com comprimento de onda igual a π/k_F , e de longo alcance. Dependendo de r , o acoplamento RKKY pode ser ferromagnético ($J_{RKKY} > 0$), antiferromagnético ($J_{RKKY} < 0$) ou ambos³ [120, 220], visto que:

$$J_{RKKY} \propto J^2 N(\varepsilon_F) \quad (\text{A.11})$$

onde J é o *acoplamento de interação entre o momento localizado e o elétron de condução* e $N(\varepsilon_F)$ é a *densidade de estados no nível de Fermi* [218, 219]. A intensidade da interação é caracterizada pela *temperatura RKKY*, T_{RKKY} , que é proporcional à densidade de estados no nível de Fermi:

$$T_{RKKY} \propto J^2 N(\varepsilon_F) \quad (\text{A.12})$$

$$k_B T_{RKKY} \sin \frac{J^2}{W} \propto J^2 N(\varepsilon_F) \quad (\text{A.13})$$

onde W é a *largura da banda de condução* [125, 221, 222].

³ Isso ocorre porque a interação RKKY se estende além dos pares vizinhos mais próximos [120].

APÊNDICE B – O método de Rietveld

B.1 Definição

O método de Rietveld consiste no *método dos mínimos quadrados*¹, que compara, em cada ângulo medido, as contagens observada e calculada do difratograma, encontrando o melhor ajuste da diferença entre elas até o residual ser minimizado. A função de minimização pelo método é o residual, Φ , dada por:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc}) \quad (\text{B.1})$$

onde:

- o somatório é sobre todos os pontos observados;
- Y_i^{obs} é a intensidade observada do i -ésimo ponto de dados do padrão de difração;
- Y_i^{calc} é a intensidade calculada do i -ésimo ponto de dados do padrão de difração;
- w_i é o peso estatístico do i -ésimo ponto de dados, que é usualmente tomado como $w_i = 1/\sigma_i^2$, sendo σ a variância de Y_i^{obs} : $\sigma_i^2 = Y_i^{obs}$

[224], sendo:

$$Y_i^{calc} == \phi_{rs_i} \sum_{\phi} K_{\phi} \sum_{hkl\phi} J_{hkl\phi} Lp_{hkl\phi} |F_{hkl\phi}|^2 G_{hkl\phi_i} a_{hkl\phi_i} P_{hkl\phi} + Y_i^{back} \quad (\text{B.2})$$

onde:

- ϕ_{rs_i} é a correção da rugosidade superficial no i -ésimo ponto do padrão de difração²;
- \sum_{ϕ} é o somatório que correspondente a uma fase cristalina³ ϕ ;

¹ O *método dos mínimos quadrados* (MMQ) é uma técnica estatística de estimação de parâmetros que minimiza a soma dos quadrados dos desvios das observações desses parâmetros [223].

² A rugosidade superficial se trata de uma característica do material e não da(s) fase(s) cristalina(s) contidas nela.

³ Esse somatório é importante, porque considera todas as fases cristalinas presentes no material que contribuem para a intensidade no i -ésimo ponto do padrão de difração.

- $\sum_{hkl\phi}$ é o somatório sobre todas as reflexões hkl da fase cristalina ϕ ;
- K_ϕ é o fator de escala da fase ϕ ⁴;
- $J_{hkl\phi}$ é a multiplicidade para a reflexão hkl da fase ϕ ;
- $L_{Phkl\phi}$ é o fator de Lorentz e de polarização para a reflexão hkl da fase ϕ ;
- $F_{hkl\phi}$ é o fator de estrutura cristalina⁵ para a reflexão hkl da fase ϕ ;
- $G_{hkl\phi_i}$ é a função de perfil para a reflexão hkl da fase ϕ no i -ésimo ponto⁶;
- a_{hkl_i} é a função de assimetria para a reflexão hkl da fase ϕ no i -ésimo ponto;
- $P_{hkl\phi}$ é a função para corrigir a orientação preferencial de todas as reflexões hkl da fase ϕ ;
- Y_i^{back} é a intensidade da radiação de fundo (*background*) no i -ésimo ponto

[225].

O método de Rietveld é empregado em difratogramas de raios X e de neutrons obtidos pela técnica do pó, de onde são extraídas informações da estrutura cristalina do material, como as análises quantitativa de fases e de microestrutura. Para isso, o difratograma observado do experimento deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo, com incremento e tempo de contagem constantes, tipicamente, passos de $0,01^\circ$ a $0,05^\circ$ em 2θ e tempos de 10s.

B.2 Fatores de confiabilidade

A cada ciclo de refinamento pelo método de Rietveld, fatores de confiabilidade são definidos para comparar o padrão observado com o padrão calculado com base no modelo. Dentre eles, as estimativas do desvio padrão denominadas fatores R (R_p , R_{wp} , R_{exp} , R_B , R_F)⁷, bem como a função S ou seu quadrado χ^2 , sendo:

- R_p o índice residual de perfil, que avalia o ajuste entre os padrões de difração observado e calculado ponto-a-ponto;
- R_{wp} o fator residual de perfil ponderado, que também avalia os padrões de difração observado e calculado ponto-a-ponto, mas sem a radiação de fundo;

⁴ O fator de escala corresponde à correção da proporcionalidade entre as intensidades dos padrões de difração calculado e observado: $Y^{calc} = K_\phi Y^{obs}$.

⁵ Os parâmetros variáveis do fator de estrutura incluem posições atômicas, número de ocupação e fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos.

⁶ A função de perfil aproxima os efeitos das características instrumentais e do material.

⁷ R_p , R_{wp} , R_{exp} , R_B e R_F são os fatores R mais comumente usados.

- R_{exp} o valor estatisticamente esperado para R_{wp} ⁸;
- R_B o fator de Bragg, que julga a qualidade do refinamento da estrutura e dos parâmetros cristalinos (posições e deslocamentos atômicos, fatores de ocupação, etc.), tendo como base as intensidades integrais observada e calculada sem a radiação de fundo⁹;
- R_F o fator de estrutura, que também avalia a qualidade do refinamento da estrutura e dos parâmetros cristalinos, mas baseando-se nos valores absolutos dos fatores de estrutura cristalina observada e calculada para a reflexão hkl ¹⁰;
- S o critério de “*bom ajuste*”, definido como R_{wp}/R_{exp} , que qualifica o refinamento;
- χ^2 o critério de “*bom ajuste*” reduzido, algumas vezes chamado *chi-quadrado*, também definido como $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$.

Matematicamente, os fatores R são definidos como:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \times 100\% \quad (\text{B.3})$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100\% \quad (\text{B.4})$$

$$R_{exp} = \left[\frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100\% \quad (\text{B.5})$$

$$R_B = \frac{\sum_{j=1}^m |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_{j=1}^m I_j^{obs}} \times 100\% \quad (\text{B.6})$$

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{obs} - F_{hkl}^{calc}|}{\sum_{hkl} F_{hkl}^{obs}} \times 100\% \quad (\text{B.7})$$

onde:

⁸ Matematicamente, R_{exp} não é o valor esperado de R_{wp} , visto que $R_e = \langle R_{wp}^2 \rangle^{1/2} \neq \langle R_{wp} \rangle$, mas a aproximação permanece válida [226]. Por outro lado, R_{exp} é melhor denominado como R_{wp} teórico [227].

⁹ R_B também é conhecido como R_I , denominado fator de estrutura pelas intensidades das reflexões (hkl).

¹⁰ R_F é habitualmente usado em difração monocristalina, onde os fatores de estrutura cristalina observada para a reflexão hkl , são determinadas diretamente do experimento [224]. Os *fatores de estrutura cristalina* (ou *amplitudes de estrutura cristalina*), F_{hkl} , é a função de onda do raio X “refletido” pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal, cujo módulo fornece a razão da radiação espalhada pelo plano (hkl) de uma cela unitária pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições [225].

- n é o número total de pontos medidos no padrão de difração de pó;
- Y_i^{obs} é a intensidade observada do i -ésimo ponto de dados;
- Y_i^{calc} é a intensidade calculada do i -ésimo ponto de dados;
- w_i é o peso estatístico do i -ésimo ponto de dados;
- p é o número de parâmetros de mínimos quadrados livres;
- $n - p$ é o número de graus de liberdade;
- m é o número de reflexões de Bragg independentes;
- I_j^{obs} é a intensidade integrada observada do j -ésimo pico de Bragg, que tem sido calculado depois de Y_i^{obs} ter sido particionado de acordo com as intensidades calculadas dos picos de Bragg contribuintes;
- I_j^{calc} é a intensidade integrada calculada do j -ésimo pico de Bragg;
- \sum_{hkl} é a soma sobre todas as reflexões (hkl);
- F_{hkl}^{obs} é o fator de estrutura cristalina observado para a reflexão (hkl);
- F_{hkl}^{calc} é o fator de estrutura cristalina calculado para a reflexão (hkl).

[224, 226, 228]. Esses fatores de confiabilidade avaliam a qualidade do refinamento segundo alguns parâmetros apresentados na seção a seguir.

B.3 Critérios de qualidade do ajuste

A qualidade do refinamento pelo método de Rietveld deve obedecer às seguintes regras:

- um gráfico de diferença $Y_i^{obs} - Y_i^{calc}$ sem desvio máximo em qualquer ponto;
- um baixo índice R_{wp} ;
- $S = 1$

[226, 229]. Dentre os fatores R , R_{wp} é aquele que melhor reflete a qualidade do ajuste, por ter no numerador o residual a ser minimizado. A cada ciclo de refinamento, seu valor deve diminuir, o que mostra o sucesso do ajuste. Quando seu valor não mais variar, o processo de refinamento deve ser encerrado, porque o mínimo do residual já foi alcançado. Bons valores de ajuste para R_{wp} são 2% a 10%, mas valores entre 10% a 20% são tipicamente encontrados. Valores de S entre 1 e 1,3 são considerados satisfatórios.

B.4 Funções de perfil

Os perfis dos picos do padrão de difração observado sofrem uma assimetria proveniente das contribuições de uma ou mais reflexões de Bragg não centradas em um ponto no padrão recebidas pela intensidade, Y_i^{obs} , para aquele ponto. Vários são os fatores que colaboram para o alargamento da forma do perfil de difração, dentre esses, os parâmetros instrumentais do difratômetro e as características físicas do material, como tamanho de cristalito, microdeformação de rede e falhas de empilhamento.

As funções de perfil são aquelas usadas no refinamento pelo método de Rietveld para ajustar as formas dos picos do difratograma. As funções de perfil mais utilizadas para esse fim são:

1. Função Gaussiana:

$$y(x) = G(x) = \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2) \quad (\text{B.8})$$

2. Função Lorentziana:

$$y(x) = L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} (1 + C_L x^2)^{-1} \quad (\text{B.9})$$

3. Função pseudo-Voigt¹¹:

$$y(x) = pV(x) = \eta \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2) + (1 - \eta) \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1} \quad (\text{B.10})$$

4. Função Pearson-VII:

$$y(x) = PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_P^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} (1 + C_P x^2)^{-\beta} \quad (\text{B.11})$$

5. Função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada:

$$y(x) = pVTCH(x) = \eta' \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H''} \exp(-C_G x^2) + (1 - \eta') \frac{C_L^{1/2}}{\pi H''} (1 + C_L x^2)^{-1} \quad (\text{B.12})$$

onde:

- H e H' são as larguras completas a metade do máximo (FWHM - *full widths at half maximum*);

¹¹ A função pseudo-Voigt consiste numa aproximação da *função Voigt*, uma convolução de uma (ou mais) função(ões) Lorentziana(s) e uma (ou mais) função(ões) Gaussiana(s) [230], sendo uma combinação linear de uma Gaussiana e de uma Lorentziana.

- $x = (2\theta_i - 2\theta_k)/H_k$ é essencialmente o ângulo de Bragg do i -ésimo ponto no padrão de difração de pó com sua origem na posição do k -ésimo pico dividido pelo FWHM do pico;
- $2\theta_i$ é o ângulo de Bragg do i -ésimo ponto do padrão de difração de pó;
- $2\theta_k$ é o ângulo de Bragg calculado (ou ideal) da k -ésima difração de Bragg;
- $C_G = 4 \ln 2$ e $C_G^{1/2}/\sqrt{\pi}H$ é o fator de normalização para a função de Gauss, tal que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(x)dx = 1;$$

- $C_L = 4$ e $C_L^{1/2}/\pi H'$ é o fator de normalização para a função de Lorentz, tal que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} L(x)dx = 1;$$

- $C_P = 4(2^{1/\beta} - 1)$ e $[\Gamma(\beta)/\Gamma(\beta - 1/2)]C_P^{1/2}/\sqrt{\pi H}$ é o fator de normalização para a função Pearson-VII, tal que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} PVII(x)dx = 1;$$

- $H = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2}$, conhecida como *fórmula de Caglioti*, é o FWHM como uma função de θ para as funções de Gauss, pseudo-Voigt e de Pearson VII, sendo U , V e W variáveis livres;
- $H' = X/\cos \theta + Y \tan \theta$ é o FWHM como uma função de θ para a função de Lorentz, sendo X e Y variáveis livres;
- $\eta = \eta_0 + \eta_1 2\theta + \eta_2 2\theta^2$, onde $0 \leq \eta \leq 1$, é o parâmetro de mistura da função pseudo-Voigt, isto é, a contribuição fracional da função de Gauss na combinação linear das funções de Gauss e de Lorentz, sendo η_0 , η_1 e η_2 variáveis livres;
- Γ é a função gamma;
- $\beta = \beta_0 + \beta_1/2\theta + \beta_2/(2\theta)^2$ é o expoente como uma função do ângulo de Bragg na função de Pearson-VII, sendo β_0 , β_1 e β_2 variáveis livres;
- H'' e η' são os parâmetros FWHM e de mistura, respectivamente, da função pseudo-Voigt modelados como segue:

$$H'' = \left(\sum_{i=0}^5 a_i H_G^{5-i} H_L^i \right)^{1/5}$$

$$\eta' = \sum_{i=1}^3 b_i \left(\frac{H_L}{H''} \right)^i$$

APÊNDICE C – Refrigerador de desmagnetização adiabática (ADR)

C.1 Definição e princípio de operação

O refrigerador de desmagnetização adiabática (ADR) é um equipamento cuja técnica de resfriamento é baseada no *efeito magnetocalórico*, que consiste na mudança reversível de temperatura apresentada por materiais magnéticos quando estão expostos a uma variação de campo magnético. Isso leva a uma mudança na magnetização desses materiais com a variação da entropia magnética.

As principais partes de um ADR são um material paramagnético, um comutador térmico (*heat switch*) e um magneto, como mostra a Figura C.1 [231]. Os materiais paramagnéticos mais comumente usados são misturas de sais de elementos de terra rara e de transição, presentes na forma de íons magnéticos, como Ce, Gd, Nd, Cr, Mn, Fe, Co e Ni [232]. O refrigerador atinge temperaturas mais baixas usando a entropia de desordem magnética dos momentos magnéticos eletrônicos desses sais paramagnéticos [233], que é dominante em temperaturas abaixo de 1 K em comparação com a entropia de rede cristalina. O material paramagnético é suspenso por materiais de baixa condutividade térmica dentro de um invólucro mergulhado em um banho térmico, como exemplificado na Figura C.2 [234]. Para resfriá-lo até a temperatura de partida e extrair seu calor de

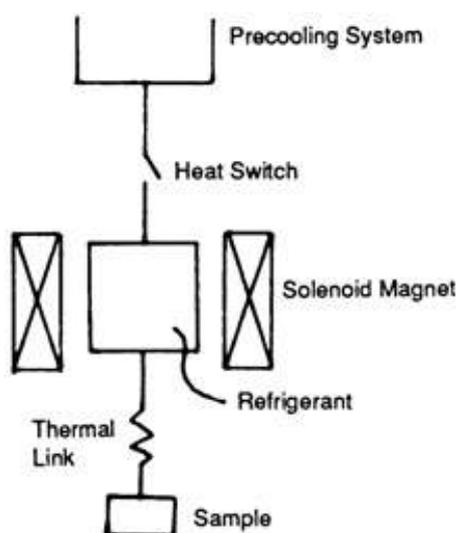


Figura C.1 – Diagrama esquemático de um sistema de refrigeração magnética. Em um refrigerador de desmagnetização adiabática (ADR), o material refrigerante é um sal paramagnético. Esquema reproduzido da Ref. [231].

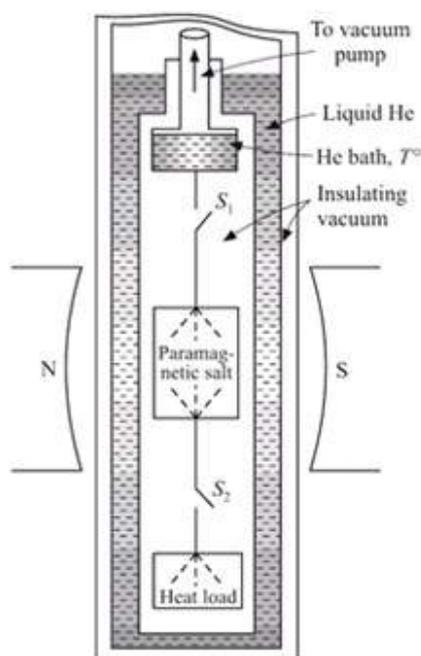


Figura C.2 – Diagrama esquemático do refrigerador de magnetização adiabática (ADR), mostrando em detalhes o invólucro com o sal paramagnético mergulhado em um banho de hélio líquido. Diagrama reproduzido da Ref. [234].

magnetização, utiliza-se o comutador térmico. Já o magneto aplica um campo magnético externo, para alinhar os momentos magnéticos do sal paramagnético, a fim de diminuir sua entropia a uma temperatura mais elevada.

C.2 ADR Cambridge

A Figura C.3 [235] mostra os detalhes internos do ADR do laboratório do grupo. O equipamento foi desenvolvido pela Universidade de Cambridge, no grupo de pesquisa de Prof. Gilbert Lonzarich. O ADR é constituído por um sal paramagnético, um comutador térmico mecânico e um magneto formado por bobinas supercondutoras. O processo de resfriamento se inicia com a imersão do criostato no *dewar* com hélio líquido, atingindo uma temperatura estável de 4,2 K. O sistema de pré-resfriamento possui um dispositivo criogênico, denominado 1-K *pot*, usado para atingir temperaturas de até, aproximadamente, 1 K. Quando esse dispositivo é ligado, o ADR atinge uma temperatura em torno de 1,7 K. A partir desse estágio, o processo de desmagnetização adiabática do sal paramagnético é iniciado, atingindo a temperatura de base de 50 mK.

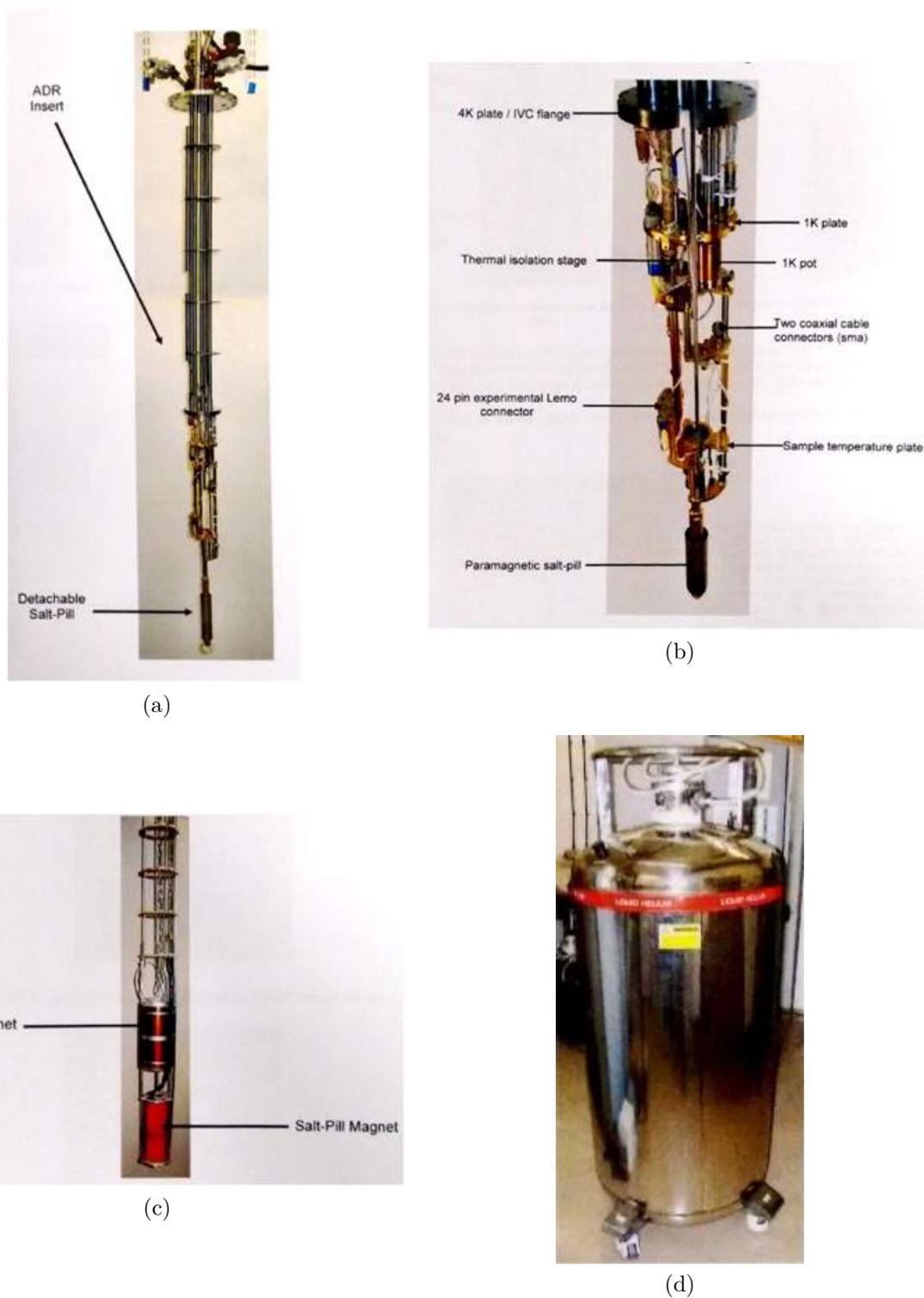


Figura C.3 – Refrigerador de desmagnetização adiabática (ADR) desenvolvido pela Universidade de Cambridge e usado no Laboratório de Resistividade: (a) haste de inserção (*ADR insert*), que mostra a pílula do sal paramagnético; (b) outra vista da haste de inserção, destacando 1-K *pot* e a placa de temperatura da amostra, onde a célula foi instalada; (c) haste interna do *dewar*, onde o magneto da amostra e o magneto da pílula do sal paramagnético estão instalados (A haste de inserção é introduzida nesta segunda haste, que está localizada no interior do *dewar*.); (d) *dewar*. Fotos reproduzidas da Ref. [235].

APÊNDICE D – Propriedades físicas das fases secundárias da amostra produzida

D.1 O composto Ru_2Ge_3

O semicondutor Ru_2Ge_3 pertence à família de compostos intermetálicos T_tX_m (T = metal de transição dos grupos 4 a 9; X = metal elementar dos grupos 13 e 14; t, m = inteiros com $2 > t/m > 1,25$) conhecida como *compostos chaminé-escada de Nowotny*, cuja característica estrutural é a célula unitária tetragonal longa que consiste de uma

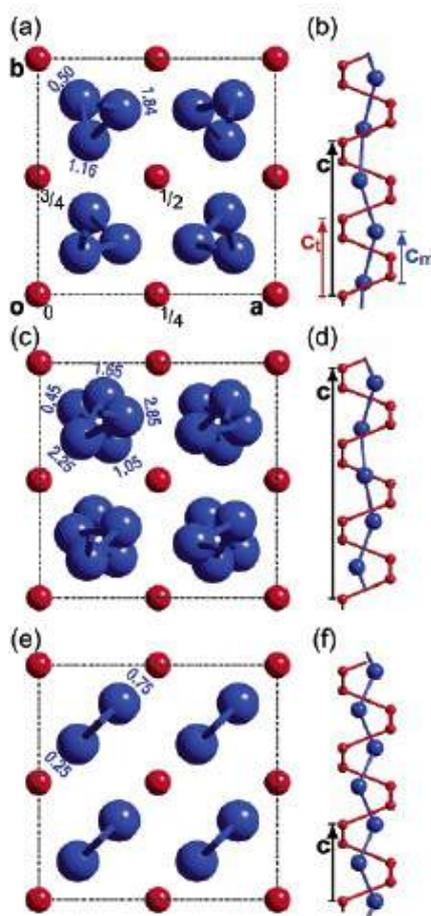


Figura D.1 – Estruturas de escadas de chaminé Nowotny: os tipos de estrutura de (a, b) Ru_2Sn_3 , (c, d) Ir_3Ga_5 e (e, f) TiSi_2 . As pequenas bolas vermelhas representam os átomos de metal de transição e grandes bolas azuis correspondem os átomos do metal elementar em cada estrutura. Figura extraída da Ref. [236].

chaminé-escada de subcélulas. Como mostra a Figura D.1 [236], há três tipos de estrutura chaminé-escada de Nowotny: (a, b) Ru_2Sn_3 , (c, d) Ir_3Ga_5 e (e, f) TiSi_2 . Observa-se que a subrede dos átomos de metal de transição é a "chaminé", enquanto aquela dos átomos do metal elementar é a "escada". Como apresentado na Figura D.2, o semiconductor Ru_2Ge_3 possui fase estrutural ortorrômbica (centro-simétrica) em temperatura ambiente [193]. No entanto, em altas temperaturas, em torno de uma faixa entre 447°C e 800°C , o composto sofre transformação reversível de fase estrutural sem difusão¹ para tetragonal (não centro-simétrica) do tipo Ru_2Sn_3 , devido a pequenos deslocamentos dos átomos de germânio dentro da subrede de rutênio quasi-estática [237].

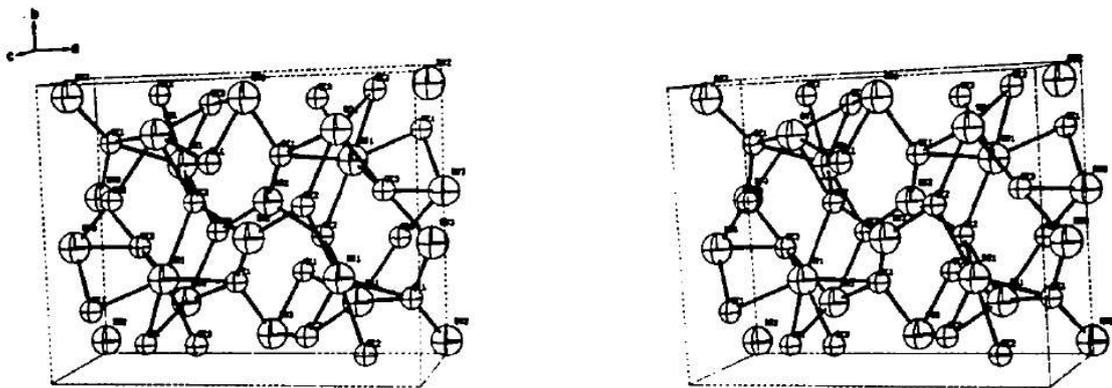
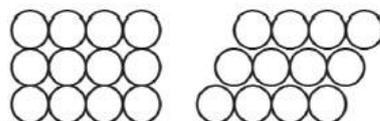
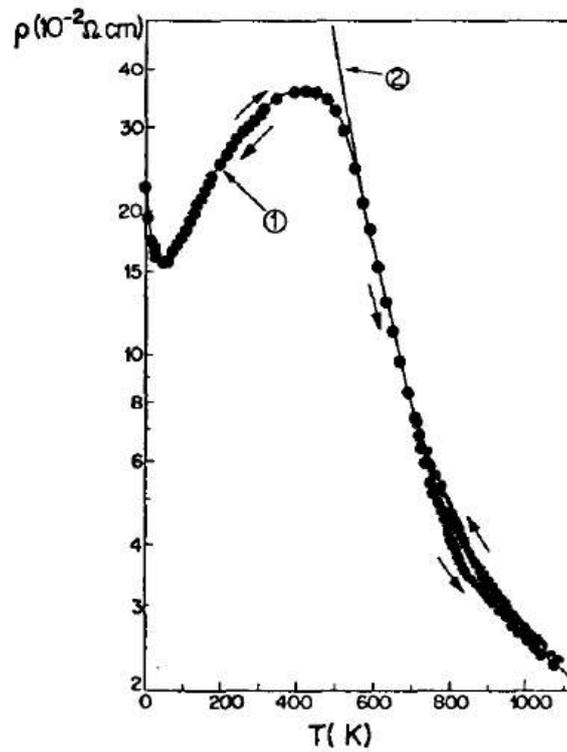


Figura D.2 – Estrutura cristalina do semiconductor intermetálico Ru_2Ge_3 . A origem foi deslocada por $00\frac{1}{4}$ do sistema de coordenadas ortorrômbicas do grupo espacial $Pbcn$, enquanto os átomos de Ru com $z = 1$. Reprodução da Ref. [193].

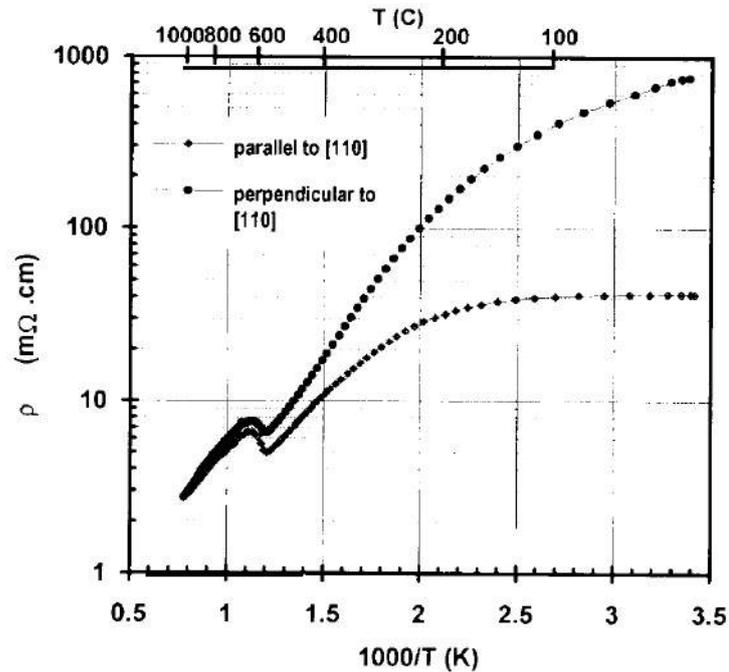
A curva da resistividade elétrica do Ru_2Ge_3 não é aquela típica de um semiconductor intrínseco, visto que o composto é produzido tanto para ser tipo n quanto tipo p a depender do método de sinterização adotado. No entanto, em uma determinada temperatura, o comportamento semiconductor do Ru_2Ge_3 se aproxima do regime intrínseco, onde, a partir daí, a sua curva de resistividade decresce com o aumento da temperatura. A Figura D.3a apresenta a resistividade na faixa de temperatura entre 1,2 e 1100 K de duas amostras policristalinas do tipo n , ambas produzidas por forno a arco: a primeira foi sinterizada com rutênio de 99,9% de pureza, enquanto a segunda, com 99,988% [238]. Nota-se que existem duas regiões de regime intrínseco: (i) a primeira em temperaturas muito baixas, abaixo de 50 K, onde a resistividade aumenta bastante à medida que temperatura diminui; (ii) e

¹ A transformação de fase em um sólido é tida como sem difusão (*diffusionless*) quando ocorre uma mudança na estrutura por um deslocamento cooperativo de todos os átomos da rede cristalina e o cristal é distorcido em uma nova forma, como ilustra a figura abaixo [34].





(a)



(b)

Figura D.3 – (a) Resistividade do semiconductor intermetálico Ru_2Ge_3 . A transformação reversível de fase estrutural sem difusão de ortorrômbica centro-simétrica para tetragonal não centro-simétrica é vista entre 700 e 1000 K por efeito de uma forte histerese. Figura reproduzida da Ref. [238]. (b) Resistividade elétrica de alta temperatura do monocristal do semiconductor Ru_2Ge_3 medida em paralelo e perpendicular à direção de crescimento $[110]$. Gráfico extraído da Ref. [239].

a segunda abaixo de 500 K, onde a resistividade diminui com o aumento da temperatura. Observa-se também uma forte histerese entre 700 e 1000 K atribuída à transição de fase estrutural. Enquanto a energia de ativação em altas temperaturas é $0,34 \text{ eV}$, em baixas temperaturas, é $0,52 \text{ eV}$. Vê-se, ainda, que a amostra com rutênio mais puro possui um aumento de resistividade mais alongado do que aquela da primeira amostra. Isso revela que o Ru_2Ge_3 é altamente sensível a impurezas. Por essa razão, é crescente o interesse da comunidade científica na sua dopagem, tanto no sítio do rutênio quanto naquele do germânio [240, 241], formando diferentes séries de compostos para pesquisa e aplicação das suas propriedades termoelétricas e óticas [242–245]. Seguidamente, a resistividade do Ru_2Ge_3 monocristalino tipo p , produzido por fusão sem subseqüentes recozimentos e ligeiramente enriquecido com Ge, possui uma curva com a transição estrutural também com efeito de histerese em torno de uma faixa entre 450 e 550°C . O gráfico $\ln \rho \text{ vs. } 1/T$, exibido na Figura D.3b [239], mostra uma grande razão anisotrópica para a resistividade medida em paralelo e perpendicular à direção $[110]$, a preferencial para crescimento do monocristal. A energia de ativação à fase de alta temperatura sendo $0,57 \text{ eV}$ e, naquela de baixa temperatura, $0,69 \text{ eV}$ ².

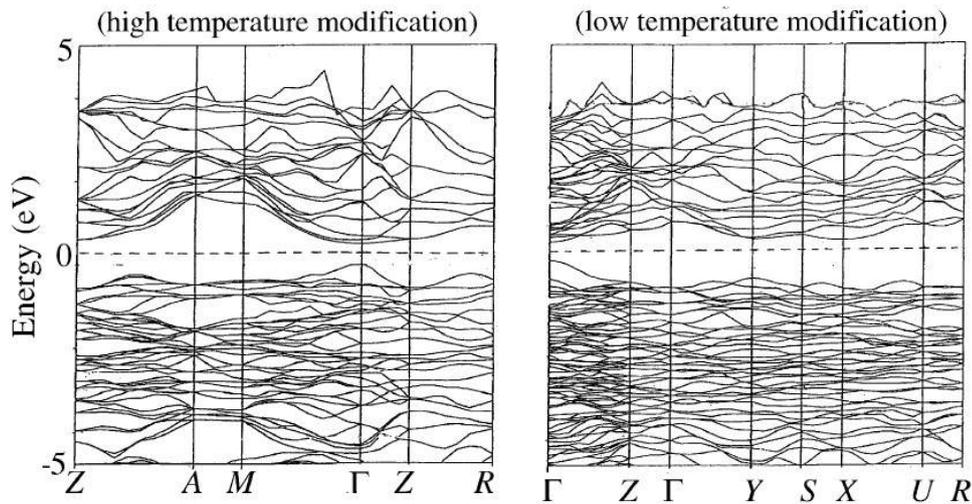


Figura D.4 – Coeficientes de expansão linear para modificações de alta e baixa temperaturas. Figura reproduzida da Ref. [239].

Os cálculos de estrutura eletrônica revelam que o composto Ru_2Ge_3 com uma concentração de elétrons de valência igual a 14 é um semiconductor de *gap* indireto. As estruturas de banda de energia em baixas e em altas temperaturas são mostradas na Figura D.4 [246]. A estrutura de banda confirmam que as energias de ativação para baixas e altas temperaturas, respectivamente, são iguais a $0,43 \text{ eV}$ e $0,49 \text{ eV}$, ambas no ponto Γ , comparáveis com aqueles valores obtidos na resistividade da Figura D.3a.

Acerca das propriedades térmicas, o calor específico em baixas temperaturas confirma a natureza semicondutora do Ru_2Ge_3 . Em amostras policristalinas do tipo n , o calor

² Em temperatura ambiente, a energia de ativação obtida em medição fotoelétrica é igual a $0,87 \text{ eV}$ [239].

específico varia como $\gamma T + \alpha T^3$ entre 1,5 e 5 K, sendo a temperatura de Debye e o coeficiente de Sommerfeld iguais a (435 ± 10) K e $(29 \pm 3) \times 10^{-6} \text{ J K}^{-2} (\text{g atom})^{-1}$, na devida ordem [238]. Já as medidas de expansão térmica revelam que tanto a transformação de fase quanto a anisotropia são fenômenos indesejáveis, como mostra a Figura D.5, visto que seus coeficientes são muito diferentes nas duas fases: 7×10^{-6} e $10 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ para a tetragonal e para a ortorrômbica, respectivamente, no intervalo médio da transição entre 400 e 600°C [239].

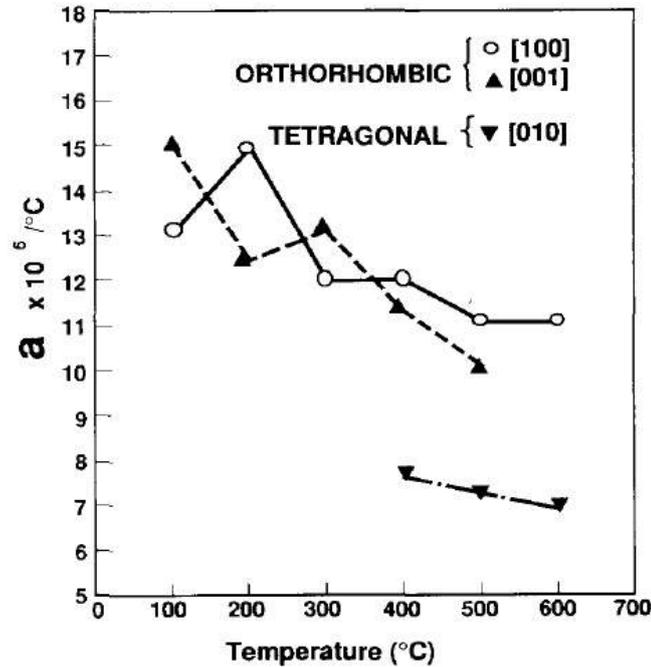


Figura D.5 – Coeficientes de expansão linear para modificações de alta e baixa temperaturas. Figura reproduzida da Ref. [239].

A susceptibilidade magnética do semicondutor Ru_2Ge_3 é fortemente diamagnético. A Figura D.6 [238] mostra a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura do sistema $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0; 0,25; 3$). Observa-se que as curvas 1 e 2 para $x = 0$, referentes às amostras de Ru_2Ge_3 da Figura D.3a, apresentam um diamagnetismo quase independente da temperatura. Abaixo de 50 K, é verificado um surpreendente aumento da susceptibilidade com a diminuição da temperatura atribuído à contribuição, para o diamagnetismo, de elétrons armadilhados em impurezas. Isso é melhor constatado na amostra 2, cuja pureza do rutênio é 99,988%, visto que a contribuição de elétrons armadilhados é muito menor. A região independente da temperatura não ocorre devido à susceptibilidade de Landau-Peierls, mas, sim, por causa de uma maior concentração de portadores, como comprovam as curvas de resistividade. Segundo os autores, isso provavelmente ocorre graças à transferência de elétrons do germânio para o sítio do rutênio. Na região acima de 900 K, dá-se início a uma contribuição paramagnética para a susceptibilidade do Ru_2Ge_3 em consequência da transformação estrutural, refletindo uma redução do ganho diamagnético. Aqui, a susceptibilidade de Landau-Peierls é menor do que na região

independente da temperatura. Segundo os autores, a explicação para o comportamento da susceptibilidade em alta temperatura se deve a uma diminuição gradual de portadores acima da transformação de fase estrutural.

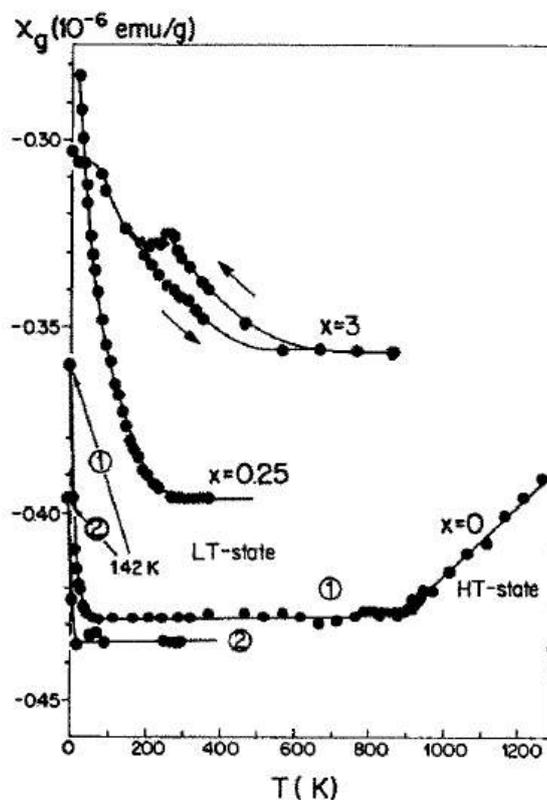


Figura D.6 – Coeficientes de expansão linear para modificações de alta e baixa temperaturas. Figura reproduzida da Ref. [239].

D.2 O urânio metálico γ -U

O *urânio- γ* (γ -U) é uma das formas alotrópicas do urânio metálico, tendo uma estrutura cúbica de corpo centrado. As demais formas alotrópicas, abaixo da temperatura de fusão em $(1134,8 \pm 2,0)^\circ\text{C}$ e sob pressão atmosférica, são *urânio- α* (α -U) e *urânio- β* (β -U), com estruturas ortorrômbica e tetragonal, respectivamente. Enquanto a fase α é a modificação estável em temperatura ambiente, as fases β e γ são formadas entre 668 e 772°C e acima de 772°C, na devida ordem³ [247]. A Figura D.7 apresenta o diagrama de fase do urânio metálico [247], onde observa-se que o ponto tríplice está em $(3,6 \pm 0,2)$ GPa e $(1078 \pm 3,0)$ K.

Cada forma alotrópica do urânio metálico possui propriedades físicas específicas. Quanto às propriedades mecânicas, o γ -U, em particular, é macio e dúctil, enquanto o β -U é consideravelmente mais frágil que o α -U. A Tabela D.1 [248] lista tais propriedades das

³ Esses valores de temperatura variam um pouco de referência para referência, devido a pequenas impurezas contidas nas amostras de urânio.

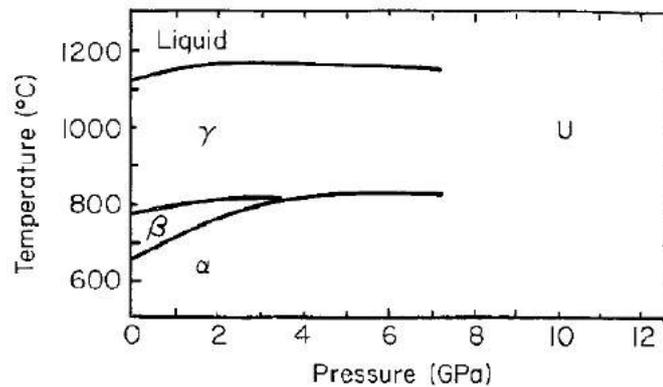


Figura D.7 – Diagrama de fase do urânio metálico. Figura extraída da Ref. [247].

três fases estruturais do urânio metálico. Aqui, vê-se que a fase α varia suas propriedades mecânicas com a temperatura, o que não ocorre com as demais fases. Em metalografia de luz polarizada⁴, γ -U é facilmente distinguível das fases α e β por ser óticamente isotrópico.

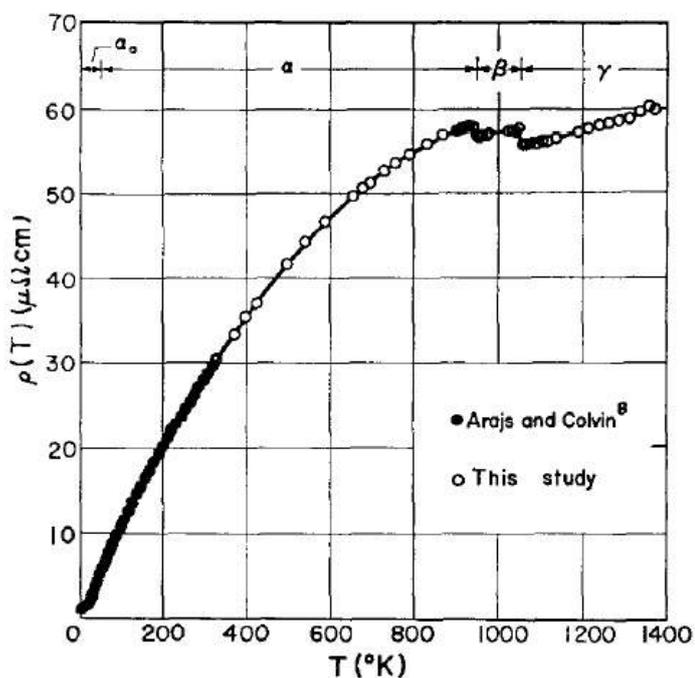
Tabela D.1 – Formas alotrópicas do urânio metálico e suas respectivas propriedades mecânicas padrão

Alótropo	Faixa de temperatura (°C)	Comportamento mecânico
urânio- α	< 200	diminuição da ductilidade, diminuição do deslizamento, aumento da geminação, transição dúctil a frágil
	200 – 400	dúctil, deforma principalmente por deslizamento, a tensão endurece, não recristaliza
	> 400	macio e dúctil, deforma prontamente pelo deslizamento, recristaliza dinamicamente
urânio- β	668 – 775	frágil
urânio- γ	764 – 1130	macia e dúctil, deforma prontamente pelo deslizamento, recristaliza dinamicamente

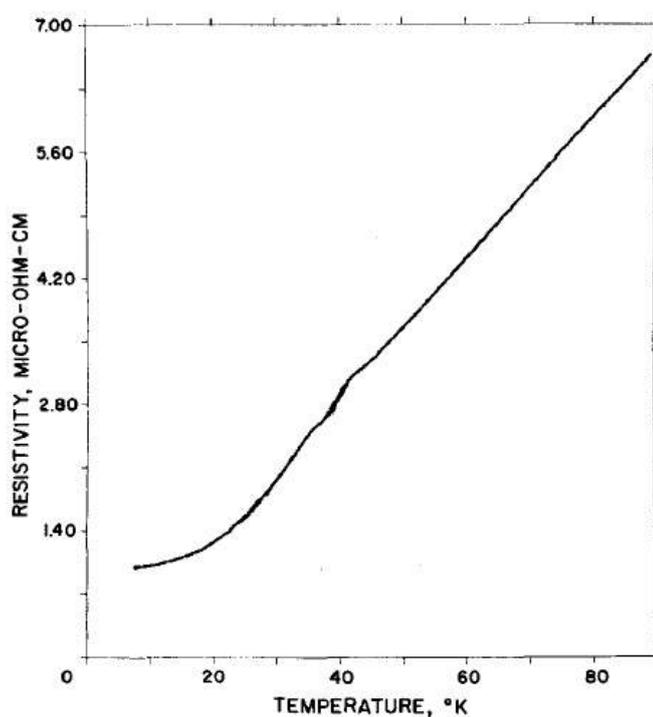
Dados da Ref. [248].

Acerca das propriedades elétrica e magnética, de uma forma geral, o urânio metálico possui resistividade elétrica cerca de 16 vezes maior do que aquela do cobre e é fracamente paramagnético, exibindo um paramagnetismo quase independente da temperatura. A Figura D.8a apresenta a resistividade elétrica do urânio metálico policristalino em função da temperatura [250]. Aqui, são observadas anomalias na região de alta temperatura, devido às transições de fase estrutural α - β e β - γ . Uma outra anomalia (muito sutil) ocorre entre 35 e 43 K também por causa de uma transformação de fase estrutural,

⁴ Após ataque químico em soluções metalográficas reveladoras, listadas na Ref. [249].



(a)



(b)

Figura D.8 – (a) Resistividade elétrica do urânio metálico policristalino em função da temperatura. São observadas anomalias de transição de fase estrutural tanto a alta quanto a baixa temperatura. Figura extraída da Ref. [250]. (b) Resistividade em função da temperatura ao longo da direção [010] do α -U. Vê-se que a anomalia da transição α - α_0 se inicia em 42 K e termina em 36 K. Reprodução da Ref. [251].

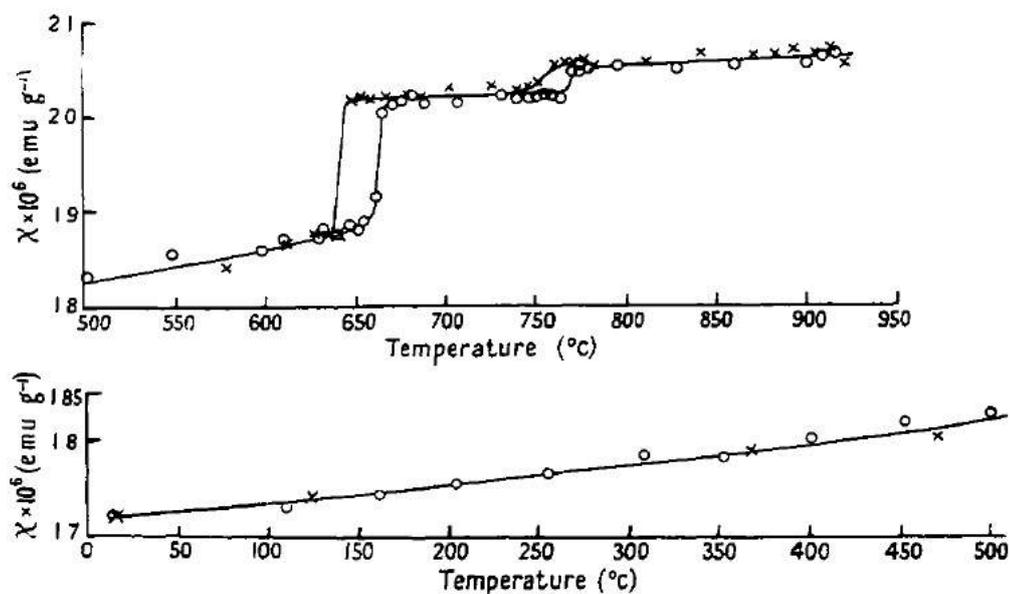


Figura D.9 – Susceptibilidade magnética em função da temperatura do urânio metálico. A curva em círculos se refere a medida realizada durante a subida da temperatura, enquanto a curva em cruzes descreve a medida durante a descida. As anomalias a altas temperaturas são as transições de fase estrutural α - β e β - γ . Nessas regiões, observa-se uma pequena histerese térmica. Figura extraída da Ref. [259].

α - α_0 . Ambas são muito similares, diferenciando apenas no parâmetro de rede, na expansão térmica linear e na compressibilidade linear ao longo de [100] [251]. Em mais detalhes, a anomalia da transição α - α_0 é melhor verificada na Figura D.8b, onde ocorre em torno de 42 K ao longo da direção [010] da fase α de uma amostra de urânio policristalina [251]. Esse fenômeno é atribuído a ondas de densidade de carga (CDW) que causam distorções eletrônicas da rede periódica [252, 253]. Outras transições estruturais semelhantes relacionadas a CDW também podem ocorrer abaixo de 42 K, como no urânio- α monocristalino, cujas transições também ocorrem em torno de 37 K e 23 K [254]. Em temperaturas ainda mais baixas, o urânio- α entra num estado supercondutor, que é descrito pela teoria BCS [255–257]. Em comparação a outros metais, medidas de magnetoresistência revelaram que o urânio é menos magnetoresistivo do que Bi, Sb, Be e As, aproximadamente comparável a Th, Mg, Ga, Cd, Zn, Mo, Pb e W e mais magnetoresistivo do que Ag, Au, Cu, Li, Pt, Al, In, K e Na [258].

Seguidamente, a Figura D.9 [259] mostra a susceptibilidade magnética do urânio metálico em função da temperatura em dois gráficos: o primeiro, na faixa entre 500 e 950°C e, o segundo, abaixo de 500°C. Em ambos, os círculos se referem a medida realizada durante a subida da temperatura, enquanto as cruzes descrevem a medida durante a descida. Observa-se que ocorrem anomalias em temperaturas mais altas também devido às transições de fase estrutural. Isso aparece tanto na curva de subida quanto naquela de descida da temperatura, mas em valores de temperaturas diferentes, formando uma

anomalia por histerese térmica. O segundo gráfico da figura apresenta a susceptibilidade do α -U em temperaturas mais baixas, onde nenhuma outra anomalia ocorre. No entanto, o urânio- α exibe uma anomalia em 43 K na susceptibilidade magnética em consequência da transformação de fase atribuída a ondas de densidade de carga, como ocorre nos resultados da resistividade. A Figura D.10 mostra a susceptibilidade do urânio metálico em função do campo magnético externo aplicado para diferentes temperaturas [260]. As isotermas claramente exibem comportamento paramagnético em cada fase estrutural do urânio metálico.

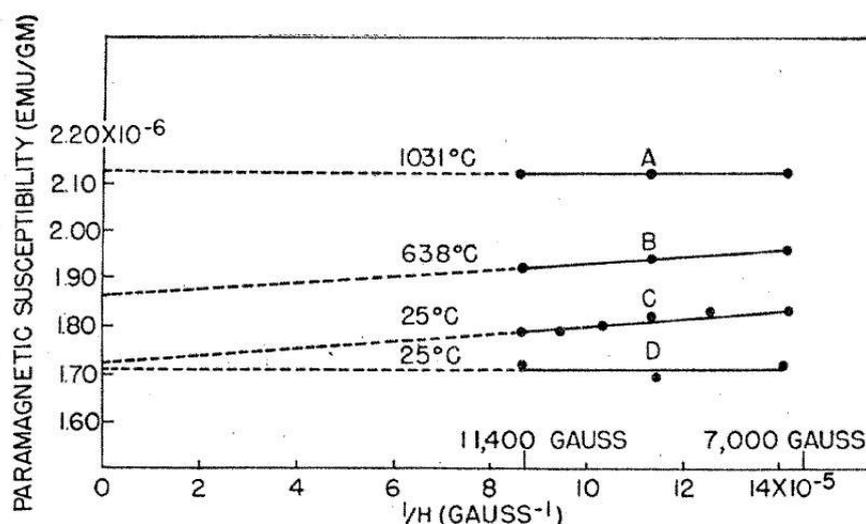


Figura D.10 – Dependência da susceptibilidade magnética com o campo magnético externo aplicado do urânio metálico a diferentes temperaturas. As isotermas mostram comportamento paramagnético. As curvas **A**, **B** e **C**, que referem-se às fases γ , β e α , respectivamente, são o primeiro conjunto de medidas realizadas pelos autores, Kriessman & McGuire, enquanto a curva **D**, referindo-se à fase α , é o segundo conjunto. Figura reproduzida da Ref. [260].

As propriedades térmicas do urânio metálico revelam que as fases α e β são anisotrópicas, ou seja, suas respectivas expansões térmicas dependem da direção. Por outro lado, a expansão térmica da fase γ é a mesma nos três eixos de direção (x , y e z). A condutividade térmica do urânio metálico em 298 K é 27,60 W/m·K [261], enquanto seu valor cai rapidamente em temperaturas abaixo de 20 K, como mostra a Figura D.11 [262]. O gráfico dessa figura exibe, ainda, as curvas calculadas das condutividades térmicas de rede (K_g), que aumenta muito rapidamente com o aumento da temperatura, e eletrônica (K_e), que é mais ou menos constante com a temperatura. Seguidamente, as capacidades de calor específico e molar das três formas alotrópicas do urânio metálico são dadas na Tabela D.2 C.2 [261] e as curvas do calor específico (linha contínua) e do teor de calor (linha pontilhada) em altas temperaturas são apresentadas na Figura D.12 [260]. Aqui, as transições de fase estrutural α - β e β - γ são observadas. Enquanto a primeira transição absorve 665 cal/átomo-grama, a segunda absorve 1165 cal/átomo-grama. Em contrapartida, em baixas temperaturas, as transições estruturais em consequência de ondas de densidade

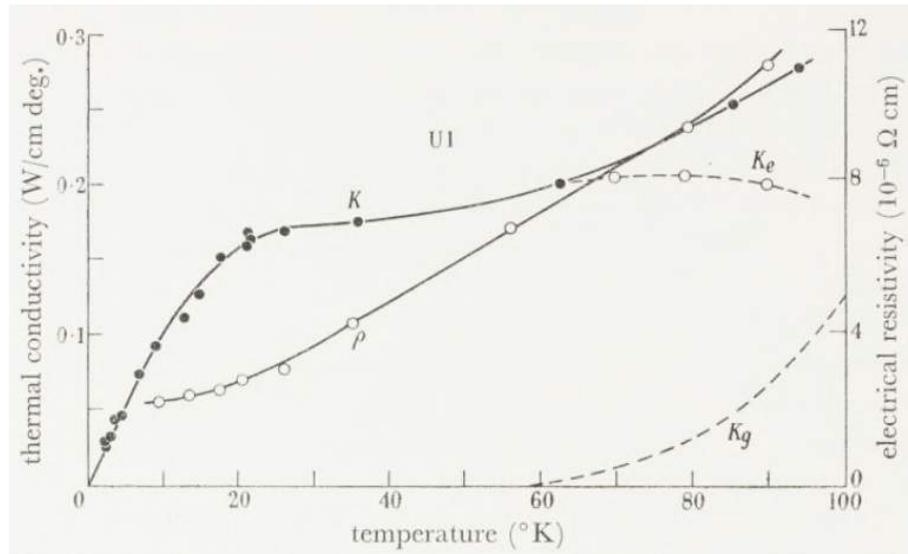


Figura D.11 – Condutividade térmica (K) e resistividade elétrica (ρ) do urânio metálico. As contribuições eletrônica (K_e) e de rede (K_g) para a condutividade térmica estão mostradas pelas linhas pontilhadas. Figura extraída da Ref. [262].

de carga sofrem variações no calor específico - assim como no coeficiente de Sommerfeld -, uma vez que dependem tanto do efeito de pressão quanto da cristalinidade [263–266]. Este último é o que mostram as curvas do gráfico da Figura D.13 [264]. Todas as amostras foram medidas em pressão ambiente. A amostra **A** é policristalina, produzida com tratamento por recozimento numa tentativa sem sucesso de torná-la monocristalina, enquanto as amostras **B** e **C** são policristalina (também produzida com tratamento térmico por recozimento) e monocristalina, respectivamente. O gráfico revela que todas as três amostras apresentam comportamentos similares com a temperatura, diferenciando apenas nas anomalias atribuídas a CDW, sendo a amostra monocristalina aquela que sofre o maior número de transformações α - α_0 . O interessante é o que ocorre na curva do calor específico da fase α de uma amostra monocristalina do isótopo ^{238}U , exibida na Figura D.14 [254]. Aqui, são vistas três anomalias devido a CDW e outra típica àquela atribuída a uma interação hiperfina do ^{235}U [267].

Apesar da estrutura cristalina do urânio metálico ser altamente dependente da temperatura, as fases β e γ tornam-se estáveis em temperatura ambiente quando são adicionadas pequenas quantidades de outros metais, preservando seus respectivos parâmetros

Tabela D.2 – Capacidades de calor específica e molar das modificações do urânio metálico

Alótropo	c_p ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	C_p ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
urânio- α (298,15 K)	116	27,666
urânio- β (942 K)	180	42,928
urânio- γ (1049 K)	161	38,284

Dados da Ref. [261].

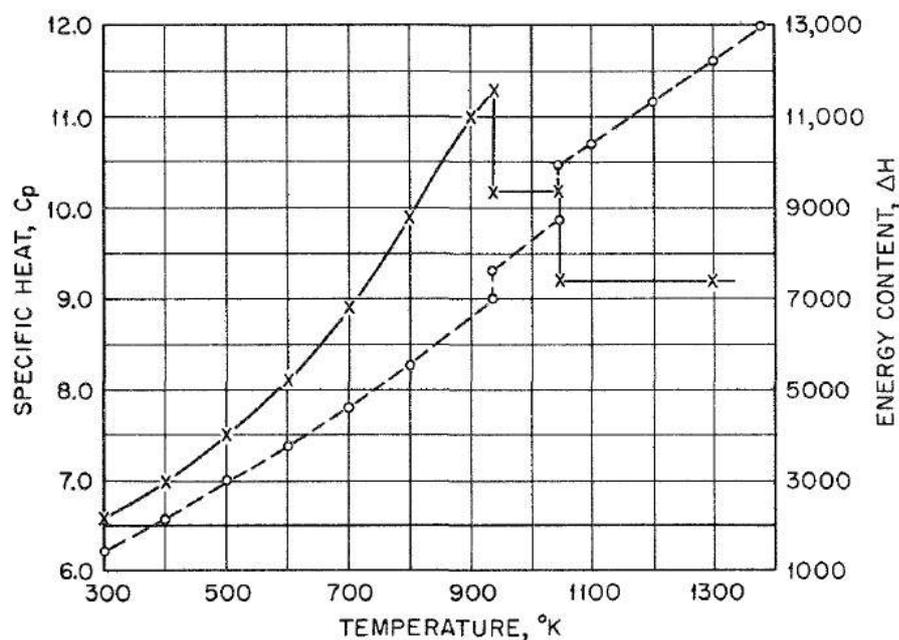


Figura D.12 – Calor específico (linha contínua), em cal/átomo-grama·°C, e teor de calor (linha pontilhada), em cal/átomo-grama, do urânio metálico a altas temperaturas. Figura reproduzida da Ref. [260].

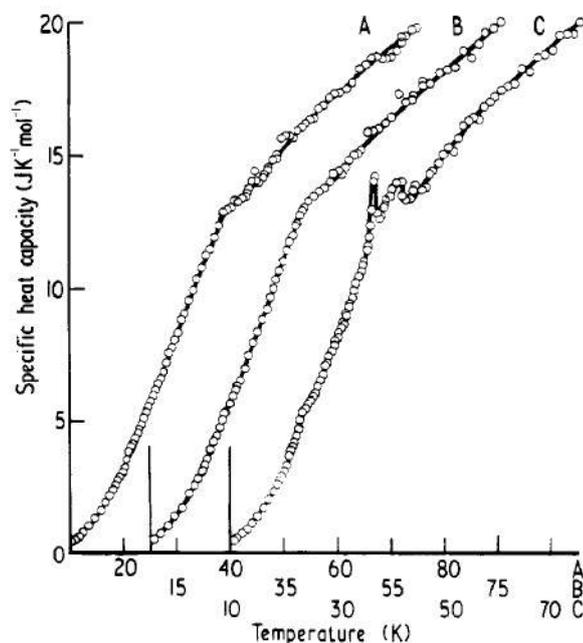


Figura D.13 – Dependência do calor específico com a temperatura para as amostras de urânio (A) policristalina tratada termicamente por recozimento na tentativa de produzir um material monocristalino, (B) policristalino e (C) monocristalino. Os gráficos estão deslocados ao longo do eixo de temperatura para uma melhor clareza. Figura extraída da Ref. [264].

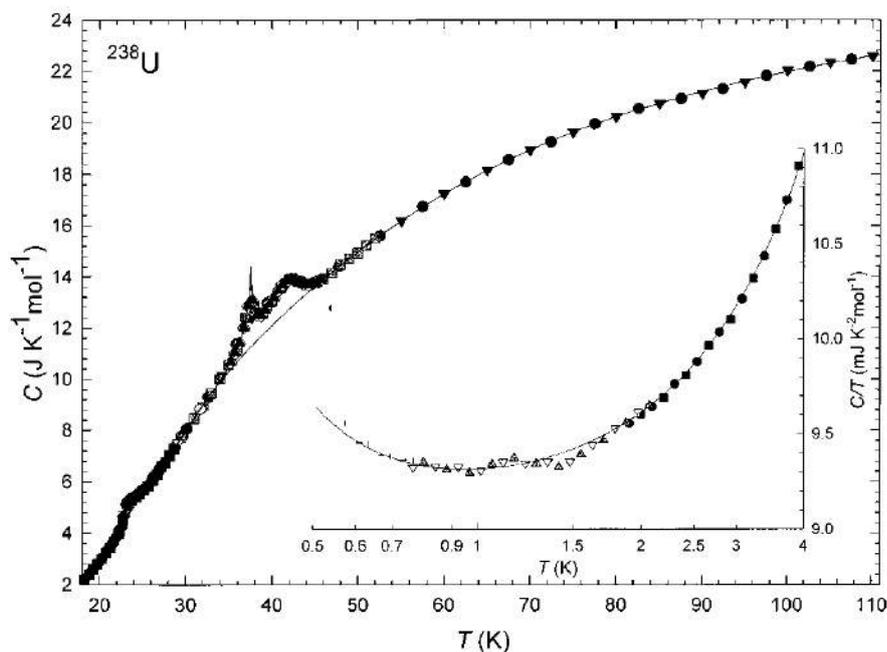


Figura D.14 – Calor específico em função da temperatura do urânio- α monocristalino. A inserção mostra a curva do calor específico abaixo de 4 K. Reprodução da Ref. [254].

Tabela D.3 – Solubilidade dos elementos de liga a altas temperaturas

Fase (Estrutura)	Solubilidade elementar
α (ortorrômbica)	< 0,3%: todos
β (tetragonal)	< 1 %: todos
γ (bcc)	20–100%: Mo, Nb, Ti, Zr 2–10%: Au, Cr, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, V

Dados da Ref. [248].

de rede⁵. No caso do γ -U, a estabilidade à temperatura ambiente ocorre com a adição de ligas moderadas, como por exemplo, 10wt%Mo [268], formando extensivas séries de soluções sólidas. Outros elementos que exibem solubilidade sólida substancial a alta temperatura com o urânio são apresentados na Tabela D.3 [248]. Conforme mostra a tabela, as adições de liga são extensivamente solúveis no γ -U, diferentemente do que ocorrem nas demais modificações do urânio. O diagrama de fase binário de soluções sólidas do sistema U-Ru determinado é mostrado na Figura D.15 [269]. Diferentemente dos trabalhos anteriores, cujos diagramas apresentaram discordância nos limites de solubilidade sólida e nas temperaturas eutectóides, os autores utilizaram técnicas de resfriamento brusco a taxas controladas, além de análises térmicas mais confiáveis. Quando estabilizado à temperatura ambiente por liga com 15at%Ru em uma combinação com resfriamento ultra-rápido (Figura D.16), o γ -U metaestável torna-se supercondutor em 1,45 K a pressão atmosférica, como exibem as Figuras D.17a-D.17b [270], também explicado pela teoria BCS. A resis-

⁵ Quando isso acontece, as fases β e γ são conhecidas como *metaestáveis*.

tividade em função da temperatura sob diferentes valores de campo magnético aplicado, apresentado na Figura D.18a [270], possui um deslocamento da transição supercondutora seguido por sua supressão acima de 4 T. Pelo gráfico da Figura D.18b [270], observa-se que a variação do campo crítico com a temperatura entre U-15at%Ru e U-15at%Mo são semelhantes. Quanto ao calor específico, apresentado na Figura D.19 [270], a transição supercondutora é observada com uma anomalia que se inicia em torno de 1,4 K. De acordo com os autores, o coeficiente do calor específico para U-15at%Ru é $\gamma = 13,2 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$.

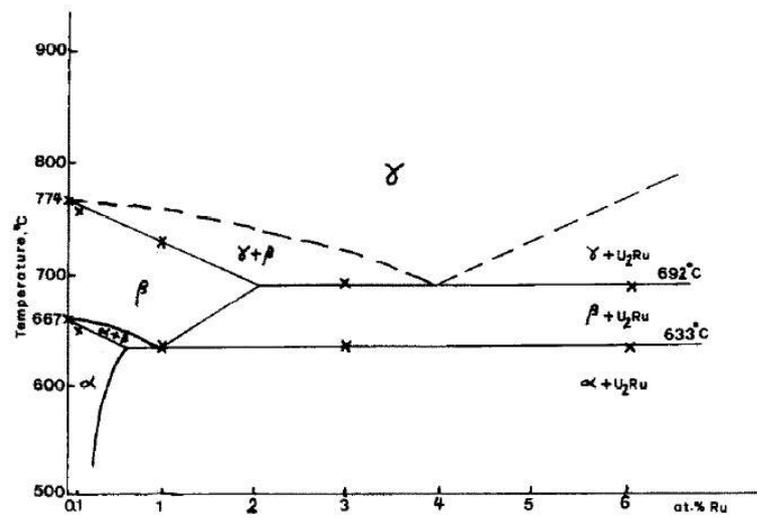


Figura D.15 – Extremidade rica em urânio do diagrama de fase U-Ru. Reprodução da Ref. [269].

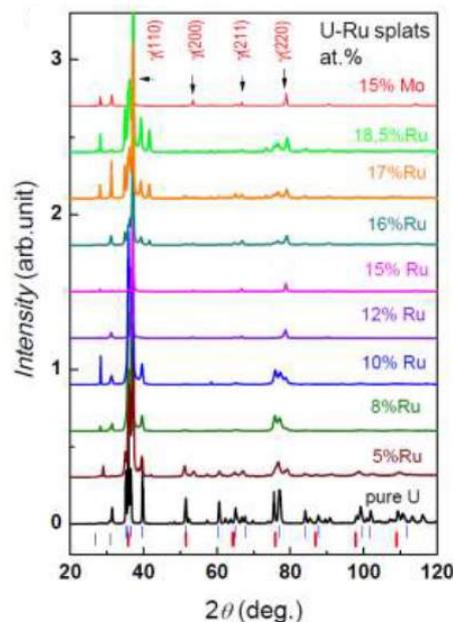


Figura D.16 – (a) Padrões de difração de raios X das ligas de U-Ru e de 15% de Mo (para comparação) combinadas por resfriamento ultra-rápido. Cada cor das barras verticais indica os picos principais da fase U ortorrômbica (azul) e cúbica (vermelha). Figura reproduzida da Ref. [270].

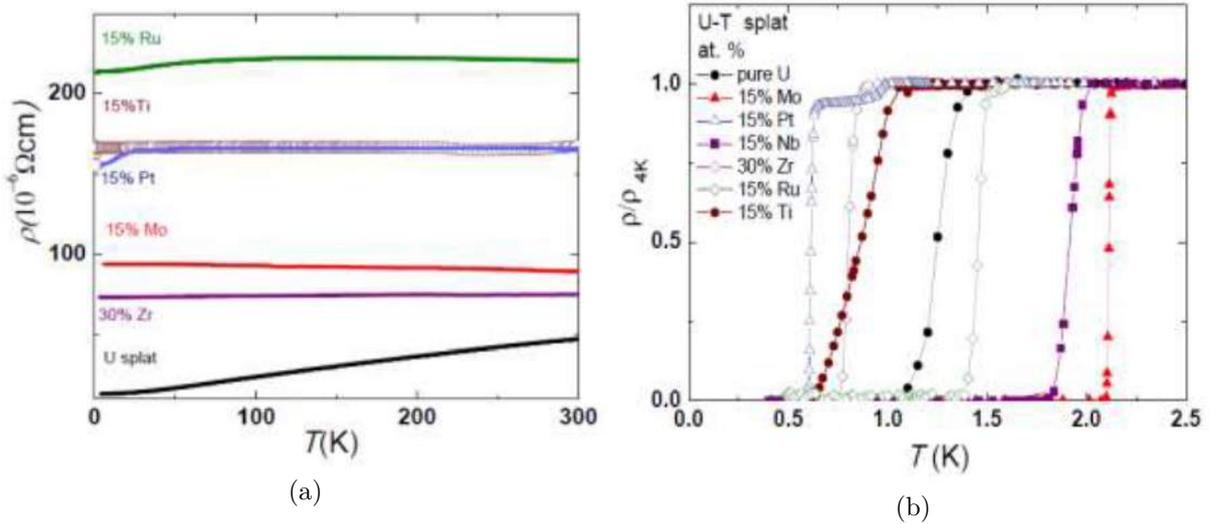


Figura D.17 – (a) Dependência da resistividade com a temperatura das ligas U-T ($T = \text{Ru}, \text{Ti}, \text{Pt}, \text{Mo}, \text{Zr}$), onde observa-se a transição de fase supercondutora. Em (b), as curvas da resistividade em função da temperatura foram normalizadas para o valor de resistividade em $T = 4 \text{ K}$. Figuras extraídas da Ref. [270].

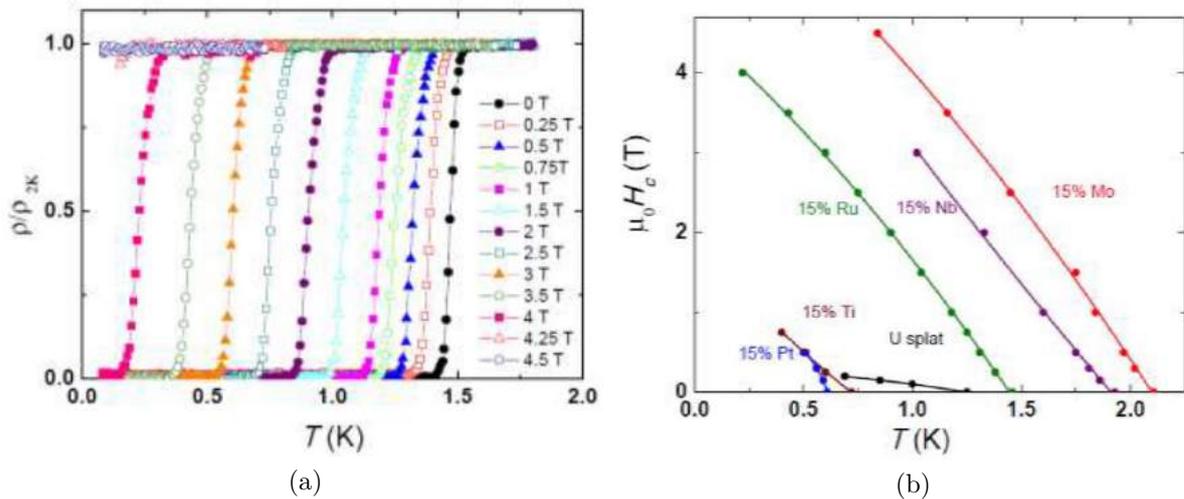


Figura D.18 – (a) Resistividade normalizada da liga U-15%atRu sob diferentes campos magnéticos aplicados, onde é verificado um deslocamento da transição supercondutora seguido por sua supressão acima de 4 T. (b) Variação do campo crítico com a temperatura. Figuras extraídas da Ref. [270].

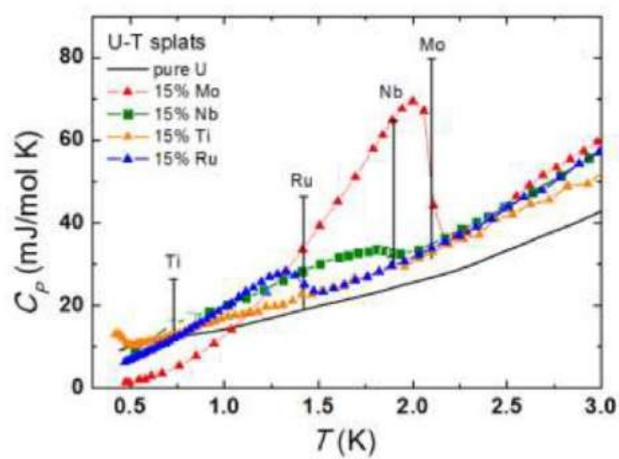


Figura D.19 – Dependência do calor específico com a temperatura, onde observa-se uma anomalia na curva da liga U-15%atRu em torno de 1,4 K. Figura reproduzida da Ref. [270].

APÊNDICE E – Cálculos da rigidez da onda de spin, \mathcal{D} : Lei $T^{3/2}$ de Bloch

E.1 Cálculo de \mathcal{D} pela magnetização

Dados:

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612$$

$$g = 2$$

$$\mu_B = 9,27400899(37) \cdot 10^{-21} \text{ erg/G}$$

$$k_B = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$$

Conversões de unidades:

$$1 \text{ emu} = 1 \text{ erg/G}$$

$$1 \text{ mm} = 10 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

Dados experimentais:

$$B = 0,02928 \text{ K}^{-3/2}$$

$$m(0) = 0,00253 \text{ emu}$$

$$m_{amostra} = 4,14 \text{ mg}$$

$$M(0) \approx 0,61 \text{ emu/g} = 6,1 \cdot 10^6 \text{ emu/m}^3$$

Desenvolvimento:

Combinando as Equações (2.148)–(2.149), é obtido:

$$\frac{M(T)}{M(0)} \approx 1 - \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{g\mu_B}{M(0)} \left(\frac{k_B}{4\pi\mathcal{D}}\right)^{3/2} T^{3/2} \quad (\text{E.1})$$

Igualando a Equação (E.1) com a Equação (5.5) e, em seguida, isolando para \mathcal{D} , chega em:

$$B = \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \frac{g\mu_B}{M(0)} \left(\frac{k_B}{4\pi\mathcal{D}} \right)^{3/2} \quad \therefore \mathcal{D} = \left[\zeta \left(\frac{3}{2} \right) \frac{g\mu_B}{M(0)B} \right]^{2/3} \frac{k_B}{4\pi} \quad (\text{E.2})$$

Assim:

$$\mathcal{D} = \left[2,612 \cdot \frac{2 \cdot 9,2700899 \cdot 10^{-21}}{6,1 \cdot 10^6 \cdot 0,02928} \right]^{2/3} \cdot \frac{8,617 \cdot 10^{-5}}{4\pi}$$

$$\left\{ \left(\frac{\text{erg}}{\text{G}} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{\text{eV}}{\text{K}} \right) \cdot \left(\frac{1}{\text{K}^{-3/2}} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{1}{\text{emu/m}^3} \right)^{2/3} \right\}$$

$$\mathcal{D} = \left[\frac{5,224 \cdot 9,27400899}{0,178608} \cdot 10^{-27} \right]^{2/3} \cdot \frac{8,617 \cdot 10^{-5}}{4\pi}$$

$$\left\{ \left(\frac{\text{eV}}{\text{K}} \right) \cdot \left[\left(\frac{\text{erg}}{\text{G}} \right) \cdot (\text{K}^{3/2}) \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{emu}} \right) \right]^{2/3} \right\}$$

$$\mathcal{D} \approx 28,73377883 \cdot 10^{-18} \cdot 10^{-5} \left\{ \left(\frac{\text{eV}}{\text{K}} \right) \cdot \left[\left(\frac{\text{erg}}{\text{G}} \right) \cdot \left(\frac{1}{\text{emu}} \right) \right]^{2/3} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2 \right\}$$

$$\mathcal{D} \approx 28,73377883 \cdot 10^{-18} \cdot 10^{-5} \left\{ \text{eV} \cdot \text{m}^2 \cdot \left[\text{emu} \cdot \left(\frac{1}{\text{emu}} \right) \right]^{2/3} \right\}$$

$$\mathcal{D} \approx 28,73377883 \cdot 10^{-5} \left\{ \text{eV} \cdot (10^{-18} \text{ m}^2) \right\}$$

$$\mathcal{D} \approx 28,73377883 \cdot 10^{-5} \left\{ \text{eV} \cdot (1 \text{ nm}^2) \right\}$$

$$\mathcal{D} \approx 28,73377883 \cdot 10^{-5} \left\{ \text{eV} \cdot (10^2 \text{ \AA}^2) \right\}$$

$$\mathcal{D} \approx 28,73377883 \left\{ (10^{-3} \text{ eV}) \cdot \text{\AA}^2 \right\}$$

Portanto:

$$\boxed{\mathcal{D} \approx 28,73 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2}$$

Observação:

O cálculo para obtenção de \mathcal{D} pelo lei $T^{3/2}$ de Bloch da magnetização do segundo pedaço do material tem o mesmo procedimento, usando os seguintes dados experimentais:

$$B = 0,02993 \text{ K}^{-3/2}$$

$$m_{amostra} = 96,4 \text{ mg}$$

$$M(0) \approx 0,61987 \text{ emu/g} = 6,6264103 \cdot 10^6 \text{ emu/m}^3$$

Isto posto, encontra-se:

$$\mathcal{D} \approx 26,8 \text{ meV} \cdot \text{Å}^2$$

E.2 Cálculo de \mathcal{D} pelo calor específico

Dados:

$$\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,341$$

$$k_B = 1,3806503 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Conversão de unidades:

$$1 \text{ J} = 6,241509 \cdot 10^{18} \text{ eV}$$

Dados experimentais:

$$V_m \approx 171,91 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\gamma = 0,40681 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$$

$$\delta = 0,03761 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^{5/2}$$

Desenvolvimento:

Substituindo a Equação (2.149) na Equação (2.154), esta fica:

$$C_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{15}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \left(\frac{1}{4\pi\mathcal{D}} \right)^{3/2} k_B^{5/2} \cdot T^{3/2} \quad (\text{E.3})$$

Abaixo de T_C , a temperaturas muito baixas, em que a contribuição dos fônons pode ser negligenciada com segurança, o calor específico é dado por:

$$C = \gamma T + \delta T^{3/2} \quad (\text{E.4})$$

Igualando o termo da contribuição de ondas de spin da Equação (E.4), $\delta T^{3/2}$, com a Equação (E.3), encontra-se a Equação (5.7):

$$\delta = \frac{15}{4} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) \left(\frac{k_B}{4\pi\mathcal{D}} \right)^{\frac{3}{2}} k_B V_m$$

Isolando a Equação (5.7) para \mathcal{D} , chega em:

$$\mathcal{D} = \left[\frac{15}{4} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) \frac{1}{\delta} \right]^{2/3} \frac{1}{4\pi} \cdot k_B^{5/3} V_m^{2/3} \quad (\text{E.5})$$

Assim:

$$\mathcal{D} = \left[\frac{15}{4} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) \frac{1}{0,03761} \right]^{2/3} \frac{1}{4\pi} \cdot k_B^{5/3} V_m^{2/3} \left\{ \left[\frac{1}{J/(\text{mol} \cdot \text{K}^{5/2})} \right]^{2/3} \right\}$$

$$\mathcal{D} = \left[\frac{15}{4} \cdot 1,341 \cdot \frac{1}{0,03761} \right]^{2/3} \frac{1}{4\pi} \cdot k_B^{5/3} V_m^{2/3} \left\{ \frac{\text{mol}^{2/3} \cdot \text{K}^{5/3}}{J^{2/3}} \right\}$$

$$\mathcal{D} = \left[\frac{15}{4} \cdot 1,341 \cdot \frac{1}{0,03761} \right]^{2/3} \frac{1}{4\pi} \cdot [1,3806503 \cdot 10^{-23}]^{5/3} \cdot V_m^{2/3}$$

$$\left\{ \frac{\text{mol}^{2/3} \cdot \text{K}^{5/3}}{J^{2/3}} \cdot \left[\frac{J}{K} \right]^{5/3} \right\}$$

$$\mathcal{D} \approx \left[\frac{15}{4} \cdot 1,341 \cdot \frac{1}{0,03761} \right]^{2/3} \frac{1}{4\pi} \cdot [1,3806503]^{2/3} \cdot [1,3806503] \cdot 10^{-115/3}$$

$$\cdot \left[\frac{(8,295813)^3}{0,33210781 \cdot 10^{-23}} \right]^{2/3} \left\{ \text{mol}^{2/3} \cdot J \cdot \left[\frac{\text{Å}^3}{\text{mol}} \right]^{2/3} \right\}$$

$$\mathcal{D} \approx \left[\frac{15}{4} \cdot 1,341 \cdot \frac{1,3806503}{0,03761} \right]^{2/3} \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{1,3806503 \cdot [8,295813]^2}{(0,33210781)^{2/3}} \cdot 10^{-23} \left\{ J \cdot \text{Å}^2 \right\}$$

$$\mathcal{D} \approx [555,854739]^{2/3} \cdot \frac{1,3806503 \cdot [8,295813]^2}{4\pi} \cdot 10^{-23} \left\{ (6,241509 \cdot 10^{18} \text{ eV}) \cdot \text{Å}^2 \right\}$$

$$\mathcal{D} \approx 31,9047646 \left\{ (10^{-3} \text{ eV}) \cdot \text{Å}^2 \right\}$$

Portanto:

$$\mathcal{D} \approx 31,90 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$$

Observação:

O cálculo para obtenção de \mathcal{D} pelo lei $T^{3/2}$ de Bloch do calor específico do material de Vališka *et. al* [12, 27] tem o mesmo procedimento, usando os seguintes dados experimentais:

$$a = 8,2934 \text{ \AA} \text{ [12]}$$

$$\delta = 25 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^{5/2}$$

Isto posto, encontra-se:

$$\mathcal{D} \approx 41,86 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$$