

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

Estudo por Ressonância Paramagnética Eletrônica dos efeitos de pressão induzida em filmes finos de Al : (Er,Dy) , do efeito Kondo em filmes de Au : Yb e do efeito de Valência Intermediária em filmes de Ce:Er e nos compostos $CePd_3$ e $CeIr_2$.

Flávio Guimarães Gandra

orientador : Prof. Carlos Rettori

Junho de 1983

À minha Avô, meus pais, minha
esposa e filhos.

AGRADECIMENTOS

O trabalho descrito nesta tese foi realizado sob condições adversas e só me foi possível concluí-lo graças ao interesse e colaboração de algumas pessoas. Quero agradecer a todos os integrantes do Grupo de Ressonância Magnética que, à parte os problemas técnicos, me proporcionaram valiosas lições na arte de enfrentar adversidades.

Em particular ao amigo J. Suassuna, o Suassa, que me recebeu em fins de 73 no grupo de Ressonância e que, desde então, divide comigo as alegrias e decepções do nosso trabalho;

A G.E. Barberis pelas inúmeras discussões e sugestões e pelo profundo interesse;

A R. Stein, P. Donoso e Nilson pela colaboração e troca de idéias;

Ao Gonçalo pelo auxílio no trabalho técnico das montagens experimentais ;

A A. Campineiro que não poupou tempo nem esforço para manter todos os equipamentos do Laboratório em funcionamento e que me ensinou o pouco de eletrônica que sei;

Ao amigo Canté, pela ajuda incansável na etapa mais difícil;

A C. Rettori, não somente pelo interesse, discussão e o trabalho de orientar esta tese, mas também por ser o principal responsável pela formação física e científica deste grupo;

Meus mais sinceros agradecimentos.

Finalmente, sou grato à minha família pelo incentivo constante, particularmente à Cecília, Marcos e Paulo que sofreram os efeitos de pressão dos problemas do Laboratório, induzidos por mim.

Este trabalho foi realizado com suporte financeiro da FAPESP, através de projetos e concessão de bolsa desde Iniciação Científica até Doutorado.

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| RESUMO | 1 |
| INTRODUÇÃO | 3 |
| <u>CAPITULO I</u> - ASPECTOS TEÓRICOS | |
| I 1 - Introdução | 6 |
| I 1-1-- O Modelo de Anderson | 8 |
| I 1-2 - O Deslocamento do valor g | 13 |
| I 1-3 - Largura de Linha - Razão de Korringa | 18 |
| I 2 - O efeito Kondo | 22 |
| I 3 - Valência Intermediária | 25 |
| I 4 - Campo Cristalino | 32 |
| I 5 - Efeitos de Pressão | 37 |
| | |
| <u>CAPITULO II</u> - RESULTADOS EXPERIMENTAIS-APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO | |
| II 1 - Introdução | 44 |
| II 2 - Efeitos de Pressão Induzida em filmes finos de Al:Er e Al:Dy | 44 |
| II 3 - Efeitos de Pressão Induzida e efeito Kondo em filmes finos de Au:Yb | 60 |
| II 4 - Evidências da Valência Intermediária em compostos de Ce | 72 |
| | |
| <u>CAPITULO III</u> - EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | |
| III 1 - Introdução | 86 |
| III 2 - Sistema de Variação de Temperatura de uso múltiplo | 88 |
| III2-1-Utilização e dados Técnicos do sistema de He ³ | 96 |
| III 3 - Sistema de Evaporação de Alto Vácuo | 100 |
| III3-1- Especificações Técnicas do Sistema de Evaporação | 108 |

| | |
|------------------------------------|-----|
| III 4 - Caracterização de Amostras | 110 |
| <u>CAPITULO IV</u> - CONCLUSÕES | 113 |
| <u>BIBLIOGRAFIA</u> | 115 |

RESUMO

Neste trabalho apresentamos e discutimos os resultados obtidos por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em CePd_3 e em filmes finos de Al, Au e Ce, com impurezas magnéticas de terras-raras. Estudamos os efeitos de pressões planares induzidas sobre filmes de Al:Er e Al:Dy e estimamos o limite superior do parâmetro de acoplamento órbita-rede trigonal destes íons em Al.

Os resultados obtidos por RPE em filmes finos de Au:Yb nos permitiram concluir que esta técnica não é suficientemente precisa para a observação do efeito Kondo neste sistema e que sua temperatura Kondo é bastante baixa, $T_K \sim 10^{-5} \text{K}$.

O estudo em filmes finos de Ce:Er possibilitou a observação do efeito de flutuação de valência do Ce sobre a densidade de estados ao nível de Fermi e, conseqüentemente, na razão de Korríngia do Er. Em vista destes resultados e dos resultados obtidos em $\text{CePd}_3:(\text{Er}, \text{Gd})$, observamos que a redução na razão de Korríngia de Er e Gd neste composto, com relação ao valor obtido no composto de referência YPd_3 , é devida a efeitos de campo cristalino e estrutura de banda.

ABSTRACT

In this work we report the ESR in Rare-Earth magnetic impurities in CePd_3 and Al , Au and Ce thin films. We studied the effects of planar stress induced in Al:Er and Al:Dy thin films and give the upper limit for the trigonal orbit-lattice coupling parameter for these R.E. ions in Al .

Our ESR data on Au:Yb thin films doesn't shown the expected Kondo effect and we are able to afirm that the ESR technique is not accurate enough to observe these effect and that the Kondo temperature is indeed very low ($T_K \sim 10^{-5} \text{K}$).

We report the ESR of Ce:Er thin films and our results shown the Intermediate Valence State effect on the density of states at the Fermi level through the Korringa rate of Er. This result with the ESR data of Er and Gd in CePd_3 allow us to conclude that the reduction in the Korringa rate with respect to the reference compound YPd_3 is basically due to the cristalline field effects and band structure.

INTRODUÇÃO

Este trabalho é dedicado ao estudo de ligas metálicas diluídas, pela técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Por volta de 1975, com a vinda dos professores C. Rettori e G. Barberis, implantou-se no nosso laboratório o tema de pesquisas em metais e compostos metálicos com impurezas magnéticas de Terras-Raras. As ligas diluídas ou compostos metálicos são fundidos em forno de arco e medidas sob a forma de pó. Pouco tempo depois, C. Pelá obteve os primeiros filmes finos metálicos evaporados sobre substratos de quartzo e NaCl em uma campânula de ultra-alto-vácuo. Os estudos por RPE em filmes finos de Au:Er, Ag:Er e mais recentemente Ag:Dy realizados por J. Suassuna, permitiram a observação dos efeitos de pressão induzida nos espectros de RPE dos íons de terras-raras (T.R.). O efeito das pressões planares induzidas se traduz em uma dependência angular do valor g (e largura de linha) a partir da qual podemos estimar os valores limites dos parâmetros de acoplamento órbita-rede (OR) trigonal e tetragonal. Os resultados obtidos determinaram para Ag o parâmetro OR trigonal de Er^{3+} e Dy^{3+} com sinal contrário àquele previsto pelo modelo de cargas pontuais. Neste estudo, determinamos este mesmo parâmetro para Al:Er e Al:Dy cujos valores limites concordam em ordem de grandeza e sinal com aqueles obtidos para os mesmos íons de T.R. em Ag. Tal resultado nos leva a crer que é necessária uma revisão nos cálculos do modelo de cargas pontuais levando em conta os efeitos de covalência e blindagem.

Os efeitos de pressão induzida em filmes finos se revelaram particularmente úteis no estudo de outros efeitos tal como o efeito Kondo. Num sistema Kondo a mistura covalente depende da separação em energia entre o nível 4f da impureza e

o nível de Fermi E_F . É conhecido que sob o efeito de pressões hidrostáticas esta separação em energia diminui e em consequência espera-se um deslocamento no valor g da impureza magnética com relação ao valor medido na matriz na ausência de pressões. Utilizando a técnica de filmes finos podemos exercer pressões ou tensões evaporando a liga diluída sobre substratos de NaCl ou quartzo respectivamente e g_0 , o valor g medido na orientação do filme com relação ao campo magnético onde o efeito de pressão planar se anula, deveria refletir esta diferença. No entanto, os resultados obtidos no estudo sistemático efetuado em filmes finos de Au:Yb apresenta o mesmo valor de g_0 para substratos de NaCl e quartzo o que indica que a técnica de RPE não é suficientemente precisa para uma constatação acerca da existência do efeito Kondo neste sistema e que a sua temperatura Kondo é extremamente baixa ($T_K \sim 10^{-5} K$).

O efeito de flutuação de valência do Ce depende da pressão hidrostática aplicada, a qual atua deslocando o nível 4f do Ce com relação ao nível de Fermi. Desta forma, se o Ce apresenta flutuação de valência, seu nível 4f se superpõe a E_F contribuindo para a densidade de estados $n(E_F)$ enquanto que sob o efeito de pressões hidrostáticas, o nível 4f do Ce se desloca e conseqüentemente há uma redução em $n(E_F)$. Através da medida da razão de Korrिंगa do Er^{3+} em filmes finos de Ce, comparada com a razão de Korrिंगa obtida no pó da liga diluída, comprovamos o efeito da valência intermediária do Ce sobre a densidade de estados ao nível de Fermi. O aumento na razão de Korrिंगa dos íons de TR em $CeIr_2:(Gd,Nd)$ e $CeRh_2:Gd$ comparativamente aos valores encontrados nos respectivos compostos de referência $LaIr_2:(Gd,Nd)$ e $LaRh_2:Gd$ é compatível com o aumento em $n(E_F)$ nos compostos de valência intermediária. Por outro lado, observa-se

uma redução na razão de Kórringa de Gd, Er e Yb em $CePd_3$ com relação aos valores obtidos no composto de referência YPd_3 , redução esta que, em função de nossos resultados obtidos em $CePd_3:(Er,Gd)$, se deve a outros efeitos tais como campo cristalino e estrutura de bandas. Acreditamos que as diferenças entre os resultados obtidos por RPE em íons de TR diluídos em compostos de valência intermediária com relação aos resultados obtidos nos compostos de referência não se devem exclusivamente ao efeito de flutuação de valência do Ce.

CAPÍTULO I

ASPECTOS TEÓRICOS

I.1 - Introdução

Néste capítulo são descritos de forma sucinta, os aspectos teóricos do trabalho desenvolvido neste estudo. Inicialmente descrevemos o modelo de Anderson, que discute a existência dos momentos localizados de impurezas magnéticas de terras-raras diluídas em metais. A seguir são estudadas as interações entre momentos magnéticos das impurezas e elétrons de condução. Tais interações dão origem a um deslocamento do factor g em metais com relação ao g da terra-rara em isolantes, além de induzirem um alargamento térmico da linha de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). A determinação experimental de $\Delta g \sim n(E_F)J$ e $\Delta H/T \sim (n(E_F)J)^2$ por RPE, juntamente com resultados obtidos por outras técnicas tais como calor específico e suscetibilidade magnética, nos permite obter informações a respeito da interação de troca entre momentos magnéticos localizados e elétrons de condução.

Os tópicos subseqüentemente descritos, Efeito Kondo e Valência Intermediária, são atuais e, de certa forma, controversas. A falta de evidências experimentais conclusivas sobre a existência do efeito Kondo nos leva a sugerir que este efeito só poderá ser observado a temperaturas mais baixas do que aquelas obtidas em laboratório ($\sim 10^{-3}$ K). Acreditamos então que as controvérsias a respeito da existência do efeito Kondo só serão convenientemente superadas quando temperaturas inferiores a 10^{-3} K puderem ser experimentalmente atingidas. Contrariamente ao efeito Kondo, não é contestada a flutuação da va-

lência do Ce em alguns compostos metálicos tal como $CePd_3$. Resultados experimentais de calor específico e suscetibilidade magnética entre outros, comprovam que a valência do Ce neste composto é intermediária, entre $3+$ e $4+$. Ainda assim, os resultados experimentais obtidos por RPE em impurezas magnéticas de terras-raras diluídas em compostos que apresentam valência intermediária ($CePd_3$, $CeBe_{13}$, $CeIr_2$, ...) não têm podido ser interpretados de modo sistemático com base nos modelos teóricos existentes. Estes dois temas voltam a ser discutidos no capítulo II à luz de resultados experimentais recentes.

Finalizando os aspectos teóricos, descrevemos a ação do Campo Cristalino Cúbico (H_{cc}) sobre o multiplete fundamental J de uma impureza magnética de terra-rara numa matriz metálica e os efeitos de pressão induzida em filmes finos metálicos.

11.1 - O Modelo de Anderson

O estudo de impurezas magnéticas em metais levou P.W. Anderson (1961) a sugerir um modelo que explicou a existência de estados magnéticos e não magnéticos em íons do grupo do Ferro, diluídos em matrizes metálicas não magnéticas. Baseado nos trabalhos anteriores de Friedel (1956, 1958), Anderson explicou a existência de momentos localizados em metais que, até então, eram considerados como fatos experimentais. Conceitualmente, existem duas dificuldades para a elaboração de um modelo. A primeira é que em um metal, a largura de banda dos elétrons livres é tão grande que o estado d da impureza magnética fica muito perto da banda de condução, ou seja, não poderá ser visto como um estado localizado, mas sim como um estado virtual formado por estados do contínuo de energia dos elétrons livres. A segunda dificuldade é a própria formação do momento localizado. Por exemplo, ao variarmos a concentração de uma mesma impureza magnética em uma liga metálica (Fe em Mo-Ni), a impureza passa de um estado não magnético para um estado magnético. Este fato não pode ser explicado pelo preenchimento gradual dos estados d da impureza com elétrons com spins paralelos, mas sim por uma mudança brusca nos estados ocupados da impureza.

Se assumirmos que o momento localizado existe, então teremos pelo menos um elétron d da impureza magnética com spin para cima (S^+) e o correspondente estado de spin para baixo (S^-) vazio. Um segundo elétron que venha a ocupar a camada d da impureza, deverá ter S^+ , caso contrário sofrerá a repulsão eletrostática do primeiro elétron. Assim, se $-E$ é a energia do estado S^+ , abaixo da energia de Fermi (ϵ_f), a energia do estado S^- será $(-E+U)$, acima de ϵ_f , onde U é a energia de repulsão. Desta forma, o estado (S^-) estará vazio, possibilitando a exis

tência do momento localizado. No entanto, Anderson e colaboradores (1961) mostraram que o efeito da mistura covalente dos estados de elétrons livres com os estados d, tende a diminuir a diferença de energia entre os estados S+ e S-. Em algumas situações, esta diferença de energia resulta muito pequena e as populações dos estados de S+ e S- aproximadamente iguais. Nestes casos, não existirá momento localizado e os estados d ocupados com S- estarão situados muito próximos do nível de Fermi. Estes serão os estados virtuais e a existência ou não de momentos localizados depende da diferença de população dos estados virtuais de S+ e S-.

O modelo de Anderson é descrito pela Hamiltoniana (Heeger, 1969)

$$H = H_s + H_d + H_{sd} \quad (I1-1)$$

onde

$$H_s = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} ; \quad n_{k\sigma} = C_{k\sigma} C_{k\sigma}^+ \quad (I1-2)$$

é a Hamiltoniana para os elétrons livres de energia ϵ_k e spin σ e $C_{k\sigma}$ e $C_{k\sigma}^+$ são os operadores de destruição e criação. H_d é a Hamiltoniana dos elétrons d, com m e n referindo-se aos vários orbitais d, E_m a energia do estado d,

$$H_d = \sum_{m,\sigma} E_m C_{m\sigma} C_{m\sigma}^+ + 1/2(U-J) \sum_{m \neq n} C_{m\sigma} C_{m\sigma}^+ C_{n\sigma} C_{n\sigma}^+ + U \sum_{m,n} C_{m\sigma} C_{m\sigma}^+ C_{n-\sigma} C_{n-\sigma}^+ \quad (I1-3)$$

sendo U e J as integrais de troca Coulombiana entre dois elétrons d da impureza. O terceiro termo, H_{sd} , é a interação entre os elétrons de condução e os elétrons d da impureza:

$$H_{sd} = \sum_{k,m,\sigma} (V_{km} C_{k\sigma} C_{m\sigma}^{\dagger} + V_{mk} C_{m\sigma} C_{k\sigma}^{\dagger}) \quad , \quad (I1-4)$$

onde V_{mk} é o elemento de matriz da mistura sd .

A Hamiltoniana (I1-1) não inclui as interações (energias de repulsão elétron-elétron do tipo (I1-3)) entre elétrons livres e entre elétron livre-elétron d . Esta aproximação é válida para metais nobres onde os elétrons livres são predominantemente elétrons s . Para metais do tipo $4d$ ou $5d$ (Pd, Pt), e ligas metálicas onde os elétrons livres podem ter contribuições de elétrons s , d e em alguns casos, elétrons f , este termo deve ser considerado. Lederer (1968) e Engelsberg (1968) tratam estes casos especificamente.

Na aproximação de Hartree-Fock e utilizando a solução exata da Hamiltoniana a partir de funções de Green, Anderson obtém a densidade de estados para os estados virtuais d com energia $E_{d\sigma}$:

$$\rho_{d\sigma}(\epsilon) = \frac{2\ell+1}{\pi} \frac{\Delta}{(\epsilon - E_{d\sigma})^2 + \Delta^2} \quad (I1-5)$$

onde Δ é a meia largura do estado virtual definido por:

$$\Delta = \pi \langle V^2 \rangle \rho(\epsilon) \quad (I1-6)$$

O número médio de elétrons d (estado virtual) com spin σ é dado pela integral

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \int_0^{\epsilon_F} \rho_{d\sigma}(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\ell+1}{\pi} \cot g^{-1} \left(\frac{E_{d\sigma} - \epsilon_F}{\Delta} \right) \quad (I1-7)$$

com

$$E_{d\sigma} = E + U \langle n_{d\sigma} \rangle \quad (I1-8)$$

onde E é a energia do estado d não perturbado. As equações (I1-7) e (I1-8) formam um par de equações auto-consistentes

$$\begin{aligned} \langle n_{d+} \rangle &= \frac{2l+1}{\pi} \cotg^{-1} \left(\frac{E - \epsilon_F + U \langle n_{d-} \rangle}{\Delta} \right) \\ \langle n_{d-} \rangle &= \frac{2l+1}{\pi} \cotg^{-1} \left(\frac{E - \epsilon_F + U \langle n_{d+} \rangle}{\Delta} \right) \end{aligned} \quad (I1-9)$$

A figura I1-1 mostra um caso magnético típico. As protuberâncias representam os estados virtuais em termos das densidades $\rho_{d\sigma}(\epsilon)$ (I1-5) centrados em $E_{d\sigma}$ (I1-8). Neste caso, o número de estados populad^os ($\epsilon < \epsilon_F$) com σ_+ é maior que o número de estados populad^os com σ_- ou, em outras palavras, $\langle n_{d+} \rangle \neq \langle n_{d-} \rangle$, configurando a existência de momento localizado. O par de equações auto-consistentes (I1-9) define o estado magnético ou não magnético, através da integral de Coulomb U e da largura do estado virtual Δ . Quanto maior for U , mais separados em energia estarão os estados $E_{d\sigma+}$ e $E_{d\sigma-}$, favorecendo a existência do momento localizado. Por outro lado, quanto maior for a largura Δ do estado virtual maior serão as parcelas de estados σ_+ e σ_- situados respectivamente acima e abaixo do nível de Fermi. Neste caso, o momento magnético tende a diminuir, podendo ocorrer a situação onde $\langle n_{d\sigma+} \rangle = \langle n_{d\sigma-} \rangle$, configurando o estado não-magnético.

Este modelo, desenvolvido para impurezas magnéticas de elementos do grupo de transição, pode ser estendido para íons de terras-raras (4f), com a diferença de que a interação entre

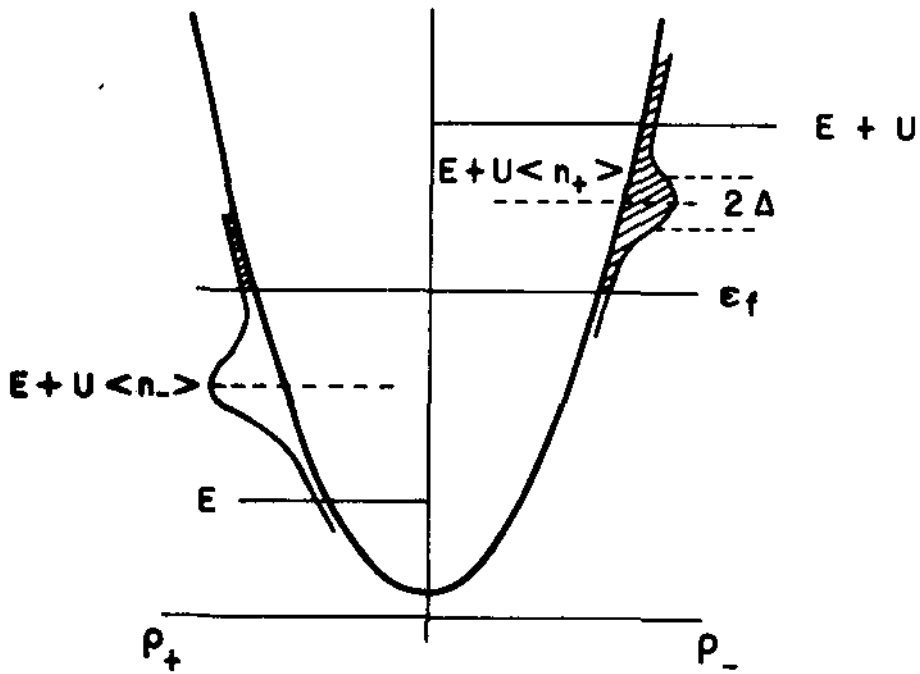


Fig. 11-1- Distribuições de densidades de estados no caso magnético. As protuberâncias em $E + U \langle n_- \rangle$ e $E + U \langle n_+ \rangle$, representam os "estados virtuais - d" com largura 2Δ , para spin up e spin down, respectivamente. Os números de ocupação de elétrons, $\langle n_+ \rangle$ e $\langle n_- \rangle$, para estes níveis podem ser computados da área das porções não sombreadas abaixo do nível de Fermi (Anderson, 1961).

elêtron f e elêtron de condução, V_{fk} , é bem menor que V_{dk} , devido ao efeito de blindagem das camadas externas da terra-rara. Desta forma, espera-se uma menor largura do estado virtual para íons 4f, favorecendo a existência do momento localizado. Mathias (1960) e Clogston (1962) observaram transições de estados magnéticos para não magnéticos em elementos de transição, onde $U \sim 10$ eV e Δ entre 2 e 5 eV. Assim, a razão U/Δ varia entre 5 e 2, configurando os casos magnéticos e não magnético respectivamente. Para impurezas de terras-raras, $U \sim 15$ eV e Δ em torno de 2 eV, conseqüentemente, $U/\Delta \sim 7,5$, razão pela qual as terras-raras apresentam momentos localizados quase que invariavelmente.

11.2 - O Deslocamento do Valor g

A interação entre momento magnético e elétrons de condução, V_{sf} , é a responsável pelos deslocamentos do valor g da impureza magnética diluída em metais com relação ao seu valor em isolantes. Muitos autores estudaram esta interação partindo de um modelo proposto por Zenner (1954), no qual a interação de troca entre os elétrons d (ou f) da impureza magnética e os elétrons de condução, induz uma polarização nestes últimos e um alinhamento do tipo ferromagnético dos spins da impureza magnética. Kasuya (1956) desenvolveu estes cálculos, levando em consideração os efeitos de segunda ordem e Yosida (1957) refez estes cálculos considerando perturbação de primeira ordem nas funções de onda. Seguindo Yosida, a Hamiltoniana da interação s-f é dada por:

$$H_{s-f} = - N^{-1} \sum_{k, k', n} J(\vec{k}-\vec{k}') \exp[i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_n] \times \\ \times [(a_{k',+} * a_{k,+} - a_{k',-} * a_{k,-}) S_n^z + a_{k',+} * a_{k,-} S_n^- + a_{k',-} * a_{k,+} S_n^+] \quad (11-10)$$

onde N é o número total de átomos de impurezas magnéticas, $J(\vec{k}-\vec{k}')$ é a integral de troca entre elétron de condução, com vetor de onda \vec{k} e \vec{k}' , e o momento magnético da impureza com operador de spin \vec{S}_n na posição \vec{R}_n . Os operadores $a_{k\pm}^*$ e $a_{k\pm}$ são respectivamente os operadores de criação e destruição de elétrons com vetor de onda \vec{k} e spin $+$ ou $-$.

Escolhendo o eixo de quantização como a direção dos spins eletrônicos, a energia do sistema em primeira ordem é dada em função do número de elétrons de spin $+$ e $-$ para cada valor de k , por

$$E_1 = -N^{-1} J(0) (n_+ - n_-) \sum_n S_n^z \quad (I1-11)$$

Quanto menor for esta energia, maior será a diferença $n_+ - n_-$, indicando a polarização dos elétrons. A energia de Fermi para elétrons com spin $+$ ou $-$ é

$$E_f^\pm = (\hbar^2/2m) k_m^{\pm 2} + N^{-1} J(0) \sum_n S_n^z \quad (I1-12)$$

onde k_m , o máximo vetor de onda é dado por

$$n_\pm = (V/6\pi^2) k_m^{\pm 3} \quad (I1-13)$$

Se os elétrons de condução não estão polarizados, temos

$$n = (V/6\pi^2) k_m^3 \quad (I1-14)$$

$$2n = n_+ + n_-$$

e tomando para os elétrons polarizados

$$k_m^{\pm} = k_m \pm \Delta k \quad (I1-15)$$

obtemos

$$E_f^{\pm} = E_f \pm 2 E_f (\Delta k / k_m)_{\pm} N^{-1} J(0) \sum_n S_n^z \quad (I1-16)$$

$$n_{\pm} = n \pm 3n (\Delta k / k_m)$$

Como $E_f^+ = E_f^-$, obtemos

$$\Delta k / k_m = (N^{-1} J(0) / 2E_f) \sum_n S_n^z \quad (I1-17)$$

Reescrevendo (I1-16),

$$n_{\pm} = n \pm (3n / 2E_f) N^{-1} J(0) \sum_n S_n^z \quad (I1-18)$$

e a variação da energia cinética dos elétrons de condução

$$\Delta E = (E_f / 6n) (n_+ - n_-)^2 \quad (I1-19)$$

De posse destes elementos, podemos escrever a Hamiltoniana total efetiva para o sistema de spins eletrônicos na forma:

$$H = 1/2 a \sigma_z^2 - \beta H \sigma_z - g\beta H \sum_n S_n^z + H_{s-f} \quad (I1-20)$$

com $a = E_f / 3n$ e $\sigma_z = n_+ - n_-$. O primeiro termo é a variação de energia cinética dos elétrons de condução, o segundo e o terceiro termos são, respectivamente os efeitos Zeeman dos elétrons de condução e dos elétrons da impureza magnética e H_{s-f} é a interação dada por (I1-10).

Em ordem zero, a energia do sistema é dada por

$$E^0 = 1/2 a \sigma_z^2 - \sigma_z (\beta H + N^{-1} J(0) \sum_n S_n^z) - g \beta H \sum_n S_n^z \quad (I1-21)$$

e para que esta energia seja mínima, fazemos $\partial E / \partial \sigma_z = 0$ obtendo a polarização dos elétrons de condução:

$$\sigma_z = \frac{1}{a} (\beta H + N^{-1} J(0) \sum_n S_n^z) \quad (I1-22)$$

Substituindo (I1-22) em (I1-21), obtemos a energia do sistema de spins eletrônicos em primeira ordem

$$E^1 = - \frac{1}{2a} \beta^2 H^2 - (g \beta H + \frac{1}{a} N^{-1} J(0) \beta H) \sum_n S_n^z - \frac{1}{2a} N^{-2} J^2(0) (\sum_n S_n^z)^2 \quad (I1-23)$$

Seguindo Yosida (1957), a energia em segunda ordem é alterada somente no deslocamento do zero. Assim, do segundo termo de (I1-23) temos que o valor g da impureza magnética em um metal difere daquele em um isolante por

$$\Delta g = (3n/E_f) N^{-1} J(0) \quad (I1-24)$$

sempre positivo, uma vez que a interação entre impureza magnética e elétron de condução é do tipo ferromagnético. No entanto, resultados experimentais obtidos por Shaltiel (1964) e Crangle (1964) apresentaram Δg tanto positivos como negativos. Estes resultados motivaram Kondo (1962) a propor um outro mecanismo de interação.

Seguindo o modelo proposto por Anderson e Clogston (1961), Kondo sugere uma mistura covalente do orbital 4f e a banda de condução, que pode ser representada por uma interação de

troca do tipo usual, mas com caráter antiferromagnético, dando origem a um $\Delta g < 0$. A idéia básica é que um elétron de condução com vetor de onda \vec{k} passa a ocupar um nível f da impureza magnética inicialmente vazio e, posteriormente, retorna à banda de condução com vetor de onda \vec{k}' , ou, de modo análogo, um elétron f é excitado para a banda de condução com vetor de onda \vec{k}' e um elétron de condução com vetor de onda \vec{k} passa a ocupar o nível $4f$. Assim, devido ao princípio de Pauli, o acoplamento entre os spins dos elétrons f e dos elétrons de condução será antiparalelo.

Kondo mostrou que esta mistura covalente pode ser expressa pela Hamiltoniana efetiva

$$H_{mc} = -N^{-1} \sum_{n\vec{k}, \vec{k}'} (\exp i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_n) A_0 P_\ell(\cos\theta) 2S_0 S_n a_{\vec{k}'}^* a_{\vec{k}} \quad (I1-25)$$

onde A_0 é o parâmetro de troca devido à mistura covalente dado por

$$A_0 = - \frac{V_0^2}{2S} \left(\frac{1}{E_- - E_F} + \frac{1}{E_f - E_+} \right) \quad (I1-26)$$

sendo $E_- - E_F$ a energia necessária para um elétron da banda de condução ocupar o nível $4f$ e $E_f - E_+$ a energia necessária para excitar um elétron, $4f$ para o nível de Fermi. Levando em conta os dois processos, o de interação direta (I1-10) e de mistura covalente (I1-25), obtém-se a seguinte expressão para o Δg de um íon $4f$

$$\Delta g = N^{-1} (J(0) - A_0) n(E_f) = N^{-1} J n(E_f) \quad (I1-27)$$

onde $n(E_f)$ é a densidade de estados no nível de Fermi. Desta forma, a interação de troca efetiva será a soma de um termo ferromagnético, $J(0) > 0$, e um termo antiferromagnético, $J'_{cm} < 0$.

Essencialmente, J_{cm} predominará sobre $J(0)$ quando o estado virtual 4f estiver muito próximo do nível de Fermi, resultando portanto num deslocamento de g negativo.

I1.3 - Largura de Linha - Razão de Korringa

A interação H_{sf} (I-10) é também responsável pelo alargamento térmico das linhas de RPE. Korringa (1950) calculou pela primeira vez o alargamento de linha de Ressonância Magnética Nuclear (NMR), cujo modelo, transposto para o caso da RPE, propõe que a interação H_{sf} induz uma transição no spin da impureza magnética de $\Delta S_n^z = \pm 1$ espalhando um elétron inicialmente com vetor de onda \vec{k} e spin + para \vec{k}' e spin -. A probabilidade de transição de S_z por unidade de tempo é

$$(2\pi/\hbar)\{-J/N \exp[i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_n] [(S+M_S)(S-M_S+1)]^{1/2}\}^2 \times \delta(E_k - E_{k'}) \quad (I1-28)$$

válida somente para $KT \gg g\beta H$ (Kondo 1969). Somando sobre todos os estados \vec{k} ocupados e \vec{k}' desocupados, obtém-se

$$W = (2\pi/\hbar)J^2 n^2(E_f) (S^2 + S - M^2 + M) K_B T \quad (I1-29)$$

cuja dependência em T indica que a transição é induzida por elétrons termicamente excitados. O tempo de relaxação é dado pela expressão

$$1/T_1 = (4\pi/\hbar)J^2 n^2(E_f) K_B T \quad (I1-30)$$

usualmente chamada de razão de Korringa.

Uma vez que neste processo de relaxação a interação sf é isotrópica no espaço de spin e que T_1 independe do campo magnético aplicado, temos que os tempos de relaxação transversal (T_2) e longitudinal (T_1) são iguais (Barnes 1981).

A expressão (I1-30) é a largura de linha em unidades de energia que multiplicada por $h/g_s\beta$ é dada em Gauss por

$$\Delta H = 2\pi/\beta J^2 n^2 (E_F) K_B T \quad (I1-31)$$

Barnes (1981) mostra que substituindo $1/T_1$ (I1-30) nas equações de movimento na aproximação de campo molecular, pode-se reescrever ΔH como

$$\Delta H = a + bT \quad (I1-32)$$

sendo a , a largura de linha residual

$$a = - 4\pi/h(n(E_F)J)^2\theta \quad (I1-33)$$

onde θ é a temperatura de Curie-Weiss e b , a razão de Korringa em RPE dada por

$$b = 2\pi/\beta J^2 n^2 (E_F) K_B \quad (I1-34)$$

A linearidade da largura de linha em função da temperatura, expressa pela equação (I1-32), é observada regularmente na RPE de impurezas magnéticas em sistemas metálicos. No entanto, dois fenômenos podem ocorrer, resultando num desvio desta linearidade. O mais comum deles é observado na região de baixas temperaturas e no limite de alta concentração de impurezas

magnéticas. Neste caso observa-se um acréscimo da largura de linha com a diminuição da temperatura devido ao efeito de interação entre as impurezas magnéticas. O segundo efeito responsável em alguns casos pela quebra da linearidade da largura de linha é atribuído (Davidov e outros - 1973) à proximidade dos níveis excitados e geralmente manifesta-se em temperaturas acima de 10K. Neste caso, a largura de linha passa a ser dada por

$$\Delta H = a + bT + Cx\Delta / [\exp(\Delta / K_B T) - 1] \quad (I1-35)$$

onde Δ é a separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado.

Na região de baixa temperatura, onde a largura de linha é linear com T, pode-se determinar a razão de Korringa b e a largura de linha residual a. Através de um ajuste da expressão (I1-35), com a e b conhecidos, com a largura de linha experimental na região não linear, pode-se estimar o valor de Δ .

Até o presente, não foi considerada a interação de troca entre elétrons de condução. Burr e Orbach (1967) mostram que este efeito introduz um fator $1/(1-\alpha)$ na expressão (I1-27) de Δg e o fator $K(\alpha)/(1-\alpha)^2$ na largura de linha (I1-31), onde $K(\alpha)$ é definida e tabelada por Moriya (1963).

As expressões obtidas para Δg e ΔH são válidas para íons com estado fundamental S, pois trabalhamos no espaço de spin real. No entanto, para íons não-S, devido ao forte acoplamento spin-órbita, é necessário trabalharmos com o spin efetivo. Abragam e Bleaney (1970) mostram que o efeito Zeeman pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
H_z &= \beta (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H} = \beta (\vec{J} + \vec{S}) \cdot \vec{H} \\
&= \beta g_J \vec{J} \cdot \vec{H} \\
&= \beta g_{ef} \vec{S}_{ef} \cdot \vec{H} \quad (I1-36)
\end{aligned}$$

onde $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ é o momento angular total e \vec{S}_{ef} é o spin efetivo. Comparando as três últimas igualdades,

$$(g_J - 1) \vec{J} \cdot \vec{H} = \vec{S} \cdot \vec{H}$$

$$\vec{J} \cdot \vec{H} = g_{ef}/g_J \vec{S}_{ef} \cdot \vec{H}$$

obtém-se

$$\vec{S} = g_{ef}(g_J - 1)/g_J \vec{S}_{ef} \quad (I1-37)$$

Assim, a Hamiltoniana de interação de troca pode ser reescrita na forma efetiva

$$H_{ex} = - 2 J_{ef} \vec{S}_{ef} \cdot \vec{\sigma} \quad (I1-38)$$

com

$$J_{ef} = g_{ef} \frac{(g_J - 1)}{g_J} \cdot J_{sf} \quad (I1-39)$$

substituindo J nas expressões anteriores de Δg e ΔH .

I.2 - O Efeito Kondo

J. Kondo (1964, 1969) partindo da Hamiltoniana de interação s-d (I1-10) e levando em conta termos de ordem elevada, calculou a resistividade de ligas diluídas obtendo uma variação logarítmica com a temperatura. Na aproximação de $g\beta H \ll KT$, Kondo obteve

$$R = (2\pi n(E_F) M_0 C / Z N e^2 \hbar) J S(S+1) [1 + 4J_n(E_F) \ln(KT/D)] \quad (I2-1)$$

onde C é a concentração da impureza magnética, $S_z = S$ sem spin e D , a largura de banda dos elétrons de condução.

Esta expressão prevê um mínimo na resistividade se $J < 0$, para baixas concentrações. Com o aumento da concentração, o mínimo na resistividade se desloca para temperaturas mais altas, podendo ser observado também um máximo em baixa temperatura. O efeito de altas concentrações se reflete também no Δg e na largura de linha, podendo ocorrer o efeito de "engarrafamento", isto é, um acoplamento muito forte entre impurezas magnéticas via elétrons de condução. No entanto, uma vez que trabalhamos no limite de baixas concentrações, nos restringiremos ao caso não "engarrafado". (Mesmo em sistemas engarrafados, é possível anular este efeito através da inclusão de impurezas não magnéticas na liga).

O efeito Kondo tem sido objeto de estudo por parte de muitos autores (Barnes 1981) e vários experimentos têm sido realizados na tentativa de comprovar sua natureza.

Basicamente o efeito Kondo resulta da interação entre elétrons de condução, via impureza magnética. Segundo o mecanismo proposto por Kondo (1964, 1969), um elétron com vetor de onda \vec{k} e spin $+$, $\vec{k}+$, é espalhado pela impureza magnética por

ra um estado $\vec{K}''+$ ou $\vec{K}''-$ e em um segundo evento, de $\vec{K}''+$ ou $\vec{K}''-$ para $\vec{K}'+$. Esta interação indireta nos leva a uma dependência logarítmica com a temperatura da resistividade.

Ganion e Heeger (1969) demonstraram a validade desta hipótese introduzindo modificações nos tempos de relaxação através da inclusão de impurezas não magnéticas de Pt na liga de CuMn. Aumentando a relaxação dos elétrons com a rede, através do espalhamento com as impurezas de Pt, o tempo de "memória" do spin da impureza magnética é diminuído, anulando o efeito Kondo. Este mesmo ponto de vista é confirmado pelos dados de Allali (1965) e Nagel (1973) no sistema $Au_xAg_{1-x}:Yb$.

Da teoria de perturbação em segunda ordem, conforme visto anteriormente, é previsto um deslocamento de g , Δg , eq. (I1-27):

$$\Delta g = N^{-1} g \frac{(g_J - 1)}{g_J} J n(E_F) \quad (I2-2)$$

e a razão de Korríngia ΔH , eq. (I1-31):

$$\Delta H = \frac{2\pi}{\beta} \left(g \frac{(g_J - 1)}{g_J} \right)^2 J^2 n^2(E_F) \quad (I2-3)$$

Recentemente, Brenig e outros (1968) calcularam a amplitude de espalhamento de "spin-flip" em ordem elevada, obtendo

$$\tau(E_F) = J / \left[\ln^2(T/T_K) + \pi^2 S(S+1) \right]^{1/2} \quad (I2-4)$$

onde T_K é a temperatura de Kondo. Este mesmo autor (Brenig 1968) mostrou ainda que a razão de Korríngia (I2-3) pode ser reescrita substituindo J por $\tau(E_F)$. Adotando o mesmo procedimento para o deslocamento de g , obtemos:

$$\Delta g = N^{-1} g \frac{(g_J - 1)}{g_J} n(E_F) J / |\ln^2(T/T_K) + \pi^2 S(S+1)|^{1/2} \quad (12-4)$$

com S o spin efetivo, $S = 1/2$.

Estes resultados são válidos na aproximação de $T \gg T_K$ ou $g\beta H \ll kT$. Para os íons de terra rara, onde o estado fundamental é um dubleto, $\pi^2 S(S+1) \sim 7$ enquanto que para T_K da ordem de miliKelvin ou menos e T da ordem de 1 Kelvin, temos $\ln^2 T/T_K \sim 70$. Assim, na aproximação de $T \gg T_K$, temos

$$\Delta g = g \frac{(g_J - 1)}{g_J} n(E_F) J \ln(T/T_K) \quad (12-5)$$

Nestas circunstâncias, o efeito Kondo introduz também no desvio de g uma dependência logarítmica com a temperatura. Duas experiências recentes foram realizadas na tentativa de observar o efeito Kondo. Gandra e outros (1980) investigaram o sistema Au:Yb por RPE e não encontraram nenhuma evidência deste efeito. Por outro lado, Babeschke e Tsang (1980) observaram neste mesmo sistema uma dependência aproximadamente logarítmica no desvio de g do Yb^{3+} a qual foi atribuída ao efeito Kondo. Não obstante esta evidência, acreditamos que a controvérsia a respeito deste efeito necessita ainda de dados experimentais conclusivos para que seja superada.

I.3 - Valência Intermediária

Alguns íons de terras-raras, tais como Yb e Ce, podem apresentar diferentes estados de valência em diferentes compostos. Por exemplo, o Yb em Au apresenta valência 3+, possuindo momento magnético, enquanto que Yb:Ag é diamagnético e a terra-rara apresenta valência 2+. (Nagel 1973). Davidov e outros (1974) observaram a RPE do Ce em LaSb e atribuíram valência 3+ para o Ce. No entanto, para CePd₃, Gardner e outros (1972) observaram um magnetismo fraco, muito menor que o esperado para Ce³⁺ (magnético), porém, maior que o esperado para Ce⁴⁺ (não magnético). Este fato é explicado com base no estado virtual previsto pelo modelo de Anderson, atribuindo-se ao Ce uma valência com valor entre 3+ e 4+. Os compostos tais como o CePd₃ que apresentam este efeito são denominados compostos de Valência Intermediária (V.I.).

Os compostos de valência intermediária são caracterizados através de medidas de parâmetro de rede, susceptibilidade magnética e calor específico entre outros e a interpretação de seus resultados invariavelmente conclui que a energia do estado 4f do íon de V.I. é muito próxima da Energia de Fermi. Assim, segundo o modelo de Anderson, a banda 4f do íon de V.I., se superpõe à banda de condução causando, conseqüentemente, um aumento na densidade de estado $v(E_F)$, quando comparada a $v(E_F)$ de sistemas normais.

Hutchens e outros (1972) mediram o calor específico para o CePd₃ e LaPd₃ em função da temperatura e, através do ajuste dos dados experimentais com a expressão

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 \quad (I3-1)$$

determinaram a contribuição devido aos elétrons de condução $\gamma(\text{CePd}_3) = 36.64$ e $\gamma(\text{LaPd}_3) = 1.67$ ($\frac{\text{mJ}}{\text{K}^2 \text{mol}}$) indicando claramente um aumento na densidade de estados $n(E_F)$ para o composto de V.I. Cooper e outros (1971), Mihalisin (1981), Ward e outros (1980) obtêm o mesmo comportamento para a densidade de estados comparando o calor específico de compostos de V.I. com aquele de compostos normais.

A figura I3-1 mostra a susceptibilidade em função da temperatura para o CePd_3 , LaPd_3 e YPd_3 e a previsão teórica para o íon Ce^{3+} (Gardner e outros, 1972). Os compostos LaPd_3 e YPd_3 , similares a CePd_3 , são diamagnéticos e a anomalia em baixa temperatura é devida a impurezas magnéticas naturais. A susceptibilidade para o CePd_3 deveria corresponder à do YPd_3 ou LaPd_3 se a valência do Ce fosse $4+$ e deveria obedecer a Lei de Curie para valência $3+$. No entanto, o comportamento de $\chi(T)$ para CePd_3 é o mesmo que o descrito por Beal-Monod e Lawrence (1980, Lawrence 1979) para o composto de V.I. CeSn_3 . Na região de baixas temperaturas, a susceptibilidade é dada por

$$\chi(T) = C_{\text{imp}}/T + \chi(0) \quad (\text{I3-2})$$

onde o primeiro termo é a Lei de Curie para impurezas magnéticas naturais e $\chi(0) = C/2T_{\text{sf}}$. Aqui, C é a constante de Curie para o Ce, $C = 0.807 \text{ emu}^\circ\text{K/mol}$, e T_{sf} a temperatura de flutuação de spin ($KT_{\text{sf}} = \hbar\omega$). Continuando a aumentar a temperatura, χ passa a ser dado por:

$$\chi(T) = \chi(0) + AT^2 \quad (\text{I3-3})$$

e para altas temperaturas, a susceptibilidade obedece a Lei de Curie

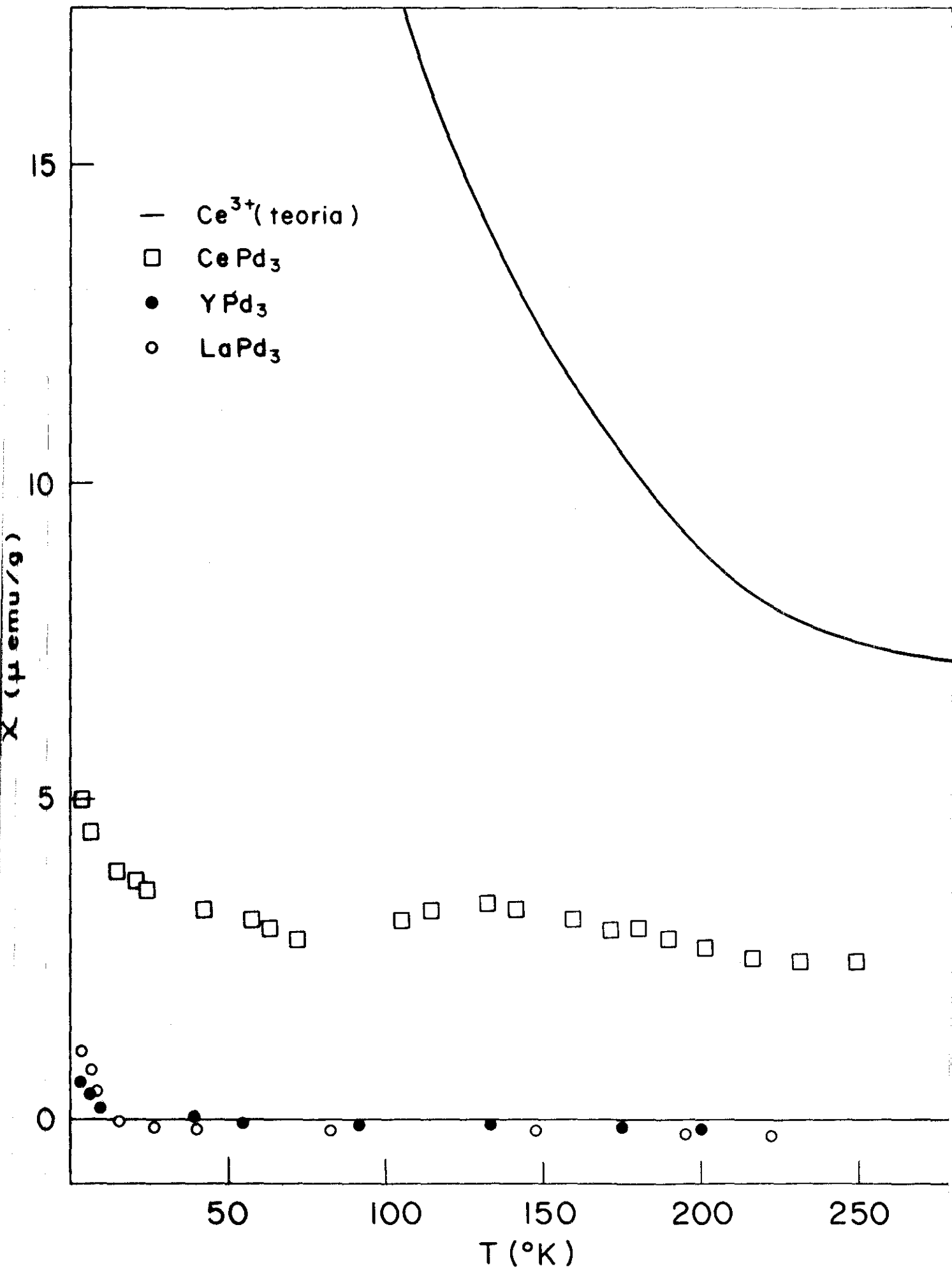


Fig I 3- 1 - Susceptibilidade em função da temperatura para CePd_3 , LaPd_3 , YPd_3 e previsão teórica para o Ce^{3+} (Gardner e outros 1972)

Assim, os compostos de V.I. são caracterizados por um máximo na susceptibilidade quando sua dependência em T passa de $\chi \propto T^2$ para $\chi \propto 1/T$.

O estudo do parâmetro de rede também pode fornecer informações a respeito da flutuação de valência. Gardner e outros (1972) calcularam o parâmetro de rede do $CePd_3$, considerando a valência $3+$ e $4+$ para o Ce, obtendo respectivamente 4.143 KX e 4.090 KX. O valor observado, no entanto, é 4.110 KX. Assumindo uma dependência linear do parâmetro de rede com a valência do Ce, estima-se uma configuração eletrônica $4f^{0.55}$, correspondendo ao $Ce^{+3.45}$. Barberis e outros (1980) estudaram a RPE do Nd^{3+} na série de compostos $Ce(Ir_xOs_{1-x})_2$ e $Ce(Pt_xIr_{1-x})_2$. O parâmetro de rede nestes compostos, inicialmente diminuindo de $CeOs_2$ ($a = 7.593\text{\AA}$, Ce^{4+}) para $CeIr_2$ ($a = 7.577\text{\AA}$, flutuação de valência) e a seguir aumenta para $CePt_2$ ($a = 7.732\text{\AA}$, Ce^{3+}).

Barberis e outros (1980) observaram um aumento, no Δ_g e na razão de Korringa no $CeIr_2$ com relação ao $CeOs_2$ e $CePt_2$ e concluíram com base no modelo de Estado Ligado Virtual (VLS) que o $CeIr_2$ é um composto de V.I.. No modelo de Anderson (VBS), a densidade de estados no nível de Fermi é dada por (11-5):

$$n_{4f}(E_F) = \frac{\Delta}{\pi[(E_{4f} - E_F)^2 + \Delta^2]} \quad (11-5)$$

e uma contração no parâmetro de rede induz um aumento em E_{4f} de forma que no limite $\Delta \gg (E_{4f} - E_F)$, o nível $4f$ se superpõe ao nível de Fermi e o íon apresenta valência intermediária. Neste caso, a densidade de estados aumenta para

$$n_{4f}(E_F) \approx 1/\pi\Delta \quad (11-6)$$

e a contribuição no deslocamento de g e na razão de Korrिंगा devidos aos elétrons 4f é respectivamente proporcional a J/Δ e $(J/\Delta)^2$. Espera-se ainda que esta contribuição seja maior que a devida a elétrons s ou d, uma vez que Δ é muito menor para elétrons f.

Assim espera-se que o deslocamento de g e razão de Korrिंगа sejam maiores em compostos de V.I. do que aqueles obtidos em compostos similares que não apresentam V.I. Este é o comportamento obtido para Ce (Ir_2, Rh_2) e La (Ir_2, Rh_2) (Barberis 1979, 1980).

Na tabela I3-1, comparamos A_g (ou g) e b, a razão de Korrिंगа, para compostos de Ce que apresentam V.I. e compostos similares de configuração eletrônica normal. Com exceção do Ce (Ir_2, Rh_2) e dos similares La (Ir_2, Rh_2), o restante dos compostos se comporta exatamente da maneira oposta à prevista anteriormente, ou seja, há uma redução em A_g e em b para os compostos de V.I.

Para explicar esta anomalia, Gambke e outros (1976) propõem um modelo no qual a razão de Korrिंगа se comporta como em um metal normal em altas temperaturas, $T > \Delta$, além de uma contribuição negativa para baixas temperaturas. Esta contribuição é consequência do acoplamento direto entre o momento magnético da impureza (μ) e o elétron 4f do Ce. Segundo este modelo, a razão de Korrिंगа é dada por

$$\frac{1}{T \mu_k} = \pi [2J_{\mu k} n(E_F) (1-Z)]^2 T \quad (I3-7)$$

onde

$$Z = \frac{\Delta^2}{(E_{4f} - E_F)^2 + \Delta^2} [\text{sen}(K_F R) / K_F R]^2 \quad (I3-8)$$

| COMPOSTOS V.I. | g ou Δg | b (G/°K) | REFERÊNCIAS | COMPOSTOS | g ou Δg | b (G/°K) | REFERÊNCIAS |
|-----------------------|-----------------|----------|-----------------|-----------------------|-----------------|----------|-----------------|
| Gd:CePd ₃ | 0.030 | 1.1 | Gambke (1978) | Gd:YPd ₃ | 0.28 | 3.2 | Gambke (1978) |
| Gd:CePd ₃ | 2.048 | 1.7 | Rettori (1982) | | | | |
| Dy:CePd ₃ | 7.50 | 1.6 | Rettori (1982) | | | | |
| Er:CePd ₃ | 6.72 | 0.6 | Rettori (1982) | Er:YPd ₃ | 6.77 | 1.25 | Rettori (1981) |
| Yb:CePd ₃ | 3.34 | 0.5 | Rettori (1982) | Yb:YPd ₃ | 3.34 | 1.0 | Rettori (1981) |
| Gd:αCe | 2.090 | 25 | Rettori (1978) | Gd:αLa | 2.105 | 75 | Davidov (1972) |
| Gd:Th | 2.075 | 31 | Koopmann (1975) | | | | |
| Gd:CeBe ₁₃ | 2.047 | 15 | Heinrich (1981) | Gd:LaBe ₁₃ | 2.042 | 15 | Heinrich (1981) |
| Gd:CeIr ₂ | 2.00 | 25 | Barberis (1979) | Gd:LaIr ₂ | 1.98 | 2.5 | Barberis (1979) |
| Nd:CeIr ₂ | 0.10 | 90 | Barberis (1980) | Nd:LaIr ₂ | 2.63 | 10 | Barberis (1979) |
| Gd:CeRh ₂ | 1.99 | 18 | Barberis (1980) | Gd:LaRh ₂ | 1.99 | 1 | Barberis (1980) |

TABELA I3-1 - Deslocamentos de g e razão de Korringa para compostos que apresentam V.I. e compostos similares considerados normais.

com K_F o momento no nível de Fermi e R a distância entre impureza magnética e o íon de V.I. Na aproximação $\Delta \gg (E_{4f} - E_F)$ obtém-se para a razão de Korringa:

$$b = \pi \left[2J \frac{1}{\pi\Delta} \left(1 - \frac{\text{sen}^2(K_F R)}{(K_F R)^2} \right) \right]^2 \quad (13-9)$$

Para R muito grande, $\text{sen}^2(K_F R)/(K_F R)^2 \sim 0$ e $b \sim (J/\Delta)^2$ como previsto anteriormente (13-6). No entanto, se R for muito pequeno, $\text{sen}^2(K_F R)/(K_F R)^2 \sim 1$ e espera-se que a razão de Korringa seja nula. Gambke e outros (1978) sugerem ainda que (13-7) seja usada somente de forma qualitativa, devido às aproximações feitas no modelo proposto.

A expressão (13-7) sugere uma redução na densidade de estados local, isto é, no sítio da impureza magnética, explicando assim a redução em Δg e em b , porém, em contradição com os resultados obtidos por calor específico (Cooper e outros 1971 e Hutchens e outros 1972).

Finalmente, a discussão acima baseada nos dados e modelos atualmente disponíveis na literatura, confirma claramente a crença de que "Valência Intermediária" permanece um tema atual e controvertido e, por esta razão, altamente atraente do ponto de vista tanto experimental quanto teórico.

I.4 - Campo Cristalino

A teoria do campo cristalino foi introduzida por Bethe (1929) e desenvolvida por muitos outros autores. Basicamente, a idéia é que o íon metálico paramagnético em estudo, num sólido iônico ou metálico, sofre a ação de um campo eletrostático gerado pelos íons que o envolvem. O modelo de campo cristalino assume também que o íon paramagnético não interage com a rede, sendo considerado isolado. Para matrizes metálicas, apesar dos elétrons de condução, esta teoria apresenta bons resultados e é largamente utilizada.

Os íons de terra-rara, R^{3+} , são compostos por "núcleos" de X_e e pela camada $4f^n$. Entretanto, os elétrons paramagnéticos $4f$, são internos às camadas completas $5s^2$ e $5p^6$ que, por sua vez, causam um efeito de blindagem no campo cristalino. Assim, os elétrons $4f$ sentem um campo cristalino fortemente atenuado e, em ordem de grandeza, bem menor que o acoplamento spin-órbita. Desta forma, o campo cristalino atuará nos multipletos J previamente obtidos mediante aplicação do acoplamento spin-órbita.

Seja \vec{J} o momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, assumindo os valores

$$J = |L+S| \dots |L-S| \quad (14-1)$$

e H_{so} a hamiltoniana de interação spin-órbita

$$H_{so} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} = 1/2 \lambda |(\vec{L} + \vec{S})^2 - L^2 - S^2|$$

ou

$$H_{so} = 1/2\lambda(J^2 - L^2 - S^2) \quad (14-2)$$

A energia de cada nível resultante da interação spin-órbita é dada por:

$$E_1 = 1/2\lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (14-3)$$

onde J assume os valores dados por (14-1). A energia de separação entre os níveis será $\Delta E = \lambda J$, conhecida como regra do intervalo de Landé. O nível fundamental de energia é dado por (14-3) onde J assume o valor $J = |L-S|$ ($\lambda > 0$) se o íon R^{3+} tiver menos que meia camada 4f preenchida ou $J = |L+S|$, $\lambda < 0$, se mais que meia camada for preenchida.

A ação do campo cristalino sobre o nível fundamental J do íon R^{3+} está descrita de forma detalhada nos trabalhos de Hutchings (1964) e Lea, Leask e Wolf (1962). Entretanto, julgamos conveniente descrevê-la resumidamente visando uma melhor compreensão dos cálculos subsequentes.

O potencial em um ponto (r, θ, ψ) , devido a cargas q_j de coordenadas \vec{R}_j é dado por

$$V(r, \theta, \psi) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (14-4)$$

ou, em termos dos harmônicos esféricos,

$$V(r, \theta, \psi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{n+1}} P_n^0(\cos \omega) \quad (14-5)$$

onde

$$P_n^0(\cos \omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(\vec{r}) Z_{n\alpha}(\vec{R}) \quad (14-6)$$

Esta expressão resume o teorema de adição dos harmônicos esféricos, onde $Z_{n\alpha}$ são os harmônicos tesserais, definidos e tabelados em função das coordenadas Cartesianas por Prather (1961) e Griffith (1961). Assim, podemos reescrever V na forma:

$$V(r, \theta, \psi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \psi) \quad (I4-7)$$

Fazendo uso do métodos dos operadores equivalentes de Stevens, escrevemos a Hamiltoniana de campo cristalino

$$H_{cc} = -|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i) = \sum_{nm} |B_n^m O_n^m| \quad (I4-8)$$

onde

$$B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n \quad (I4-9)$$

Aqui, A_n^m é um fator numérico e θ_n é um fator multiplicativo definido como $\theta_2 = \alpha_J$ para 2ª ordem, $\theta_4 = \beta_J$ para 4ª ordem e $\theta_6 = \gamma_J$ para 6ª ordem.

O número de termos na Hamiltoniana (I4-8) é limitado por um conjunto de regras, consequência do teorema de Wigner-Eckart, discutidas por Bleaney e Stevens (1953). Assim, a Hamiltoniana geral para um íon de terra-rara em simetria cúbica é dada por

$$H_{cc} = B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21 O_6^4) \quad (I4-10)$$

onde B_4 e B_6 , definidos em (I4-9), são respectivamente os parâmetros de quarta e sexta ordem, determinados determináveis experimentalmente e O_n^m são os operadores equivalentes de Stevens, tabelados nos trabalhos de Stevens (1952) e Elliott e Stevens

(1953). Segundo Lea, Leask e Wolf, reescrevemos H_{cc} :

$$H_{cc} = B_4 F(4) \frac{O_4}{F(4)} + B_6 F(6) \frac{O_6}{F(6)} \quad (14-11)$$

onde $F(4)$ é um fator comum para os elementos de matriz dos operadores de quarta ordem e $F(6)$ para os de sexta ordem.

A ordem de grandeza dos parâmetros de quarta e sexta ordem para um dado íon R^{3+} , depende da matriz metálica e não se pode determinar a priori qual deles é predominante. Assim, é conveniente escrever H_{cc} em função da razão entre eles, de forma a cobrir todas as possibilidades:

$$\begin{aligned} B_4 F(4) &= W x \\ B_6 F(6) &= W(1 - |x|) \end{aligned}$$

ou

$$\frac{B_4}{B_6} = \frac{x}{1 - |x|} \frac{F(6)}{F(4)} \quad (14-12)$$

Para $-1 < x < 1$, temos todas as possibilidades para a razão B_4/B_6 . Levando em conta a expressão (14-12) podemos reescrever H_{cc} na forma final:

$$H_{cc} = W \left[x \left(\frac{O_4}{F(4)} \right) + (1 - |x|) \left(\frac{O_6}{F(6)} \right) \right] \quad (14-13)$$

Aplicando esta Hamiltoniana no multipletto fundamental J definido em (14-3) e variando numericamente o valor do parâmetro x , obtém-se todos os esquemas de níveis possíveis para as razões B_4/B_6 , bem como suas auto-funções. A figura abaixo mostra, a título de ilustração, o esquema de níveis para o $Yb^{3+}(4f^{13}, J=7/2, {}^2F_{7/2})$ obtido através deste procedimento.

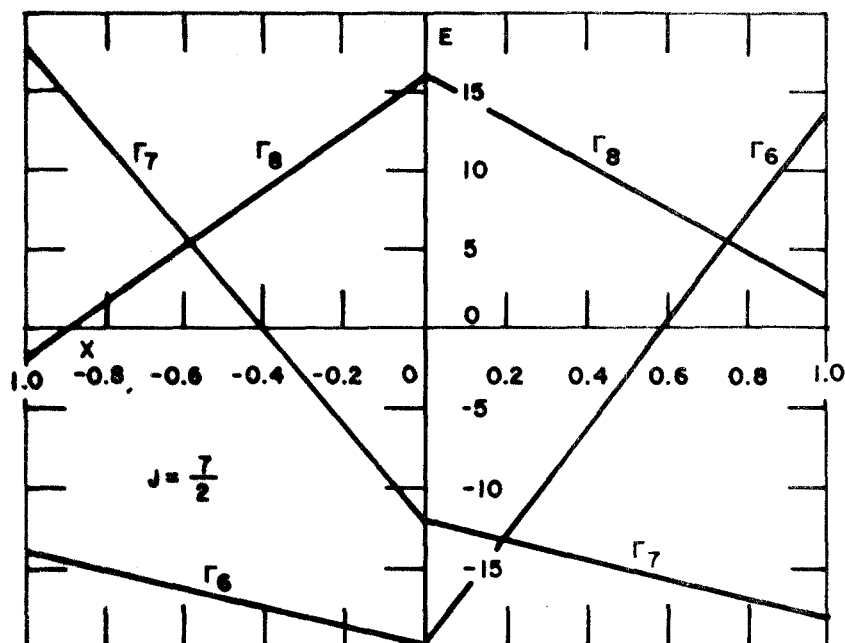


Fig. I 4 1 - Esquema de níveis de energia para o Yb^{+3} com momento total $J = 7/2$ (Lea, Leask e Wolf, 1962)

Lea, Leask e Wolf, tabelaram as auto-funções de vários múltiplos J para valores de x entre -1 e 1 com intervalos de variação de $.2$. Para valores intermediários de x , pode-se facilmente calcular os elementos de matriz de H_{cc} (I4-13) e, através de sua diagonalização, obter as auto-funções correspondentes.

I.5 - EFEITOS DE PRESSÃO

Com o intuito de estudar os efeitos do campo cristalino sobre impurezas magnéticas, Sroubek e outros (1968) realizaram experimentos aplicando pressões uniaxiais nos monocristais $\text{ThO}_2:\text{Yb}$ e $\text{CaF}_2:\text{H}_o$. Outros autores (Calvo e outros 1969, 1974) seguiram esta mesma linha e, mais recentemente, muitos trabalhos têm sido feitos com pressões induzidas em filmes finos metálicos. A este último caso restringiremos nossos estudos. (Barberis e outros 1977, Pelá e outros 1980, 1981).

O filme fino metálico é evaporado sobre substratos de quartzo amorfo e de NaCl , a uma temperatura de deposição T_D . Supondo que o filme esteja firmemente preso no substrato, ao realizarmos o experimento de RPE à temperatura T_M , estamos tracionando ou pressionando o filme, respectivamente para substratos de quartzo ou NaCl devido aos diferentes coeficientes de dilatação entre filme e substrato. A pressão induzida é planar, isto é, isotrópica no plano do filme.

O efeito da pressão induzida sobre os níveis de energia resultantes da ação do campo cristalino é observado através do valor g (Calvo 1969, 1974). O estado fundamental para Er^{3+} , Yb^{3+} e Dy^{3+} resultante da aplicação de H_{cc} é um dublete Γ_7 com as auto-funções tabeladas por Lea, Leask e Wolf (1962). Seja H_z a Hamiltoniana Zeeman

$$H_z = g_J \beta \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (15-1)$$

e H_{OL} a Hamiltoniana órbita-rede que descreve as distorções no campo cristalino devido ao efeito de pressões induzidas. Para obter as energias dos níveis $\Gamma_7\alpha$ e $\Gamma_7\beta$, corrigidos até segunda ordem, devido à perturbação

$$V = H_z + H_{OL} \quad (15-2)$$

Diagonalizamos a Hamiltoniana Zeeman e obtemos:

$$|\Gamma_{7a}\rangle = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\psi/2} |\Gamma_{7\alpha}\rangle - \sin \frac{\theta}{2} e^{i\psi/2} |\Gamma_{7\beta}\rangle \quad (15-3)$$

$$|\Gamma_{7b}\rangle = \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\psi/2} |\Gamma_{7\alpha}\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\psi/2} |\Gamma_{7\beta}\rangle$$

onde θ e ψ são as coordenadas polares de H , $|\Gamma_{7\alpha,\beta}\rangle$ são as auto-funções de Lea, Leask e Wolf (1962) e $|\Gamma_{7a,b}\rangle$ são as auto-funções de H_z .

Assim, as energias dos estados $\Gamma_{7a,b}$ corrigidas até segunda ordem são:

$$E_{\Gamma_{7a,b}}^{(2)} = E_{\Gamma_7} + \langle \Gamma_{7a,b} | V | \Gamma_{7a,b} \rangle + \sum_{i,n} \frac{\langle \Gamma_{7a,b} | V | \Gamma_{8n}^{(i)} \rangle \langle \Gamma_{8n}^{(i)} | V | \Gamma_{7a,b} \rangle}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_{8n}^{(i)}}} \quad (15-4)$$

onde n é o número de estados Γ_8 e i a sua degenerescência. Fazendo

$$E_{\Gamma_a}^{(2)} - E_{\Gamma_b}^{(2)} = h\nu = g\beta H \quad (15-5)$$

obtemos

$$\frac{\Delta g}{g_0} = \frac{1}{\langle \Gamma_a | H_z | \Gamma_a \rangle} \left[\sum_{i,n} \frac{|\langle \Gamma_a | V | \Gamma_{8n}^{(i)} \rangle|^2}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_8}} - \sum_{i,n} \frac{|\langle \Gamma_b | V | \Gamma_{8n}^{(i)} \rangle|^2}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_8}} \right] \quad (15-6)$$

Substituindo (15-2) em (15-6) onde $H_z = g_J \beta H J_z$, temos

$$\frac{\Delta g}{g_0} = \frac{1}{\langle \Gamma_{7a} | J_z | \Gamma_{7a} \rangle} \left\{ \left[\sum_{i,n} \frac{2}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_{8n}}} R_e \langle \Gamma_{7a} | OL | \Gamma_{8n}^i \rangle \langle \Gamma_{8n}^i | J_z | \Gamma_{7a} \rangle - \langle \Gamma_{7b} | OL | \Gamma_{8n}^i \rangle \langle \Gamma_{8n}^i | J_z | \Gamma_{7b} \rangle \right] \right\} \quad (I5-7)$$

Segundo Calvo e outros (1969, 1974), a Hamiltoniana de interação órbita-rede pode ser escrita na forma:

$$OL = H_{OL} = \sum_{n,s,\alpha} G_s^{(n)} O_{s,\alpha}^{(n)} \epsilon_{s,\alpha} \quad (I5-8)$$

onde $G_s^{(n)}$ são os parâmetros de acoplamento órbita-rede a serem determinados, $O_{s,\alpha}$ são combinações lineares dos operadores de Stevens que têm as mesmas propriedades de simetria de $\epsilon_{s,\alpha}$, as deformações normais da rede (ϵ_{1g} = hidrostática, ϵ_{3g} = tetragonal, ϵ_{5g} = trigonal). $O_{s,\alpha}$ em segunda ordem são tabelados por Calvo (1969):

$$O_{3g\theta}^{(2)} = O_2^0 = 1/2 [3J_z^2 - J(J+1)] \quad (I5-9)$$

$$O_{5g\mu}^{(2)} = O_2^2(s) = \frac{\sqrt{3}}{4i} (J_+^2 - J_-^2)$$

O_{1g} é omitido do cálculo uma vez que somente desloca o zero de energia.

Para obter as deformações $\epsilon_{s,\alpha}$, fazemos as seguintes afirmações:

- 1) O filme está firmemente preso ao substrato. Assim, a deformação calculada será máxima enquanto que a deformação real pode ser menor, devido ao escorregamento do filme sobre o substrato, e o parâmetro de acoplamento órbita-rede $G_{s,\alpha}^{(2)}$ obtido será o limite inferior de $G_{s,\alpha}^{(2)}$ real.

- ii) As deformações no plano do filme são isotrópicas.
- iii) A deformação na direção do eixo do filme, ou seja, na direção perpendicular ao plano do filme é desprezível.

No sistema de eixos do substrato, x', y', z' , as deformações no plano do filme são dadas por

$$\epsilon'_{xx} = \epsilon'_{yy} = \int_{T_m}^{T_D} (\alpha_{\text{filme}} - \alpha_{\text{substrato}}) dT \quad (\text{I5-10})$$

onde α_{filme} e $\alpha_{\text{substrato}}$ são os coeficientes de dilatação térmica do filme e substrato tabelados em função da temperatura (ver American Handbook of Physics 2nd. ed. MacGraw Hill (1963)). A integral (I5-10) é evoluída utilizando-se métodos numéricos.

Para filmes [100], $\epsilon_{ij} = \epsilon'_{ij}$, onde ϵ'_{ij} é referido ao sistema de eixos do substrato e ϵ_{ij} ao sistema de eixos do filme. A deformação no eixo z é dada por

$$\epsilon_{zz} = \epsilon'_{zz} = \frac{S_{12}}{S_{11} + S_{12}} (\epsilon'_{xx} + \epsilon'_{yy}) \quad (\text{I5-11})$$

$$\epsilon_{ij} = 0 \quad \text{se } i \neq j$$

e S_{ij} são as constantes elásticas do filme.

Para filmes [111] o tensor de deformações ϵ_{ij} no sistema de eixos do filme é obtido de ϵ'_{ij} no sistema de eixos do substrato através de sucessivas rotações. A primeira rotação de ψ em torno de z' leva o eixo x' no plano (110) do cristal. O tensor de deformação ϵ'_{ij} é invariante frente a esta rotação. Em seguida rodamos de -55.7° em torno da direção [110] do cristal e de -45° em torno da direção [001] do cristal. O tensor de deformações no referencial do cristal é dado por

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = 1/3 (\epsilon'_{xx} + \epsilon'_{yy} + \epsilon'_{zz}) \quad (15-12)$$

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{yz} = \epsilon_{xz} = 1/3 (\epsilon'_{zz} - \epsilon'_{xx})$$

onde

$$\epsilon'_{zz} = \frac{S_{11} + 2S_{12} - S_{44}}{2S_{11} + 4S_{12} + S_{44}} (\epsilon'_{xx} + \epsilon'_{yy}) \quad (15-13)$$

As deformações normais $\epsilon_{s,\alpha}$ são escritas como combinações das componentes do tensor de deformações

$$\epsilon_{1g} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$$

$$\epsilon_{3g\theta} = 1/2 (2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$$

$$\epsilon_{3gn} = \frac{\sqrt{3}}{2} (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \quad (15-14)$$

$$\epsilon_{5g\lambda} = \sqrt{3} \epsilon_{yz}$$

$$\epsilon_{5gk} = \sqrt{3} \epsilon_{xz}$$

$$\epsilon_{5g\mu} = \sqrt{3} \epsilon_{xy}$$

Assim, para filmes $[100]$ a hamiltoniana órbita-rede se reduz a:

$$H_{OL} = G_{3g}^{(2)} \epsilon_{3g\theta}^{(2)} \quad (15-15)$$

e para filmes $[111]$,

$$H_{OL} = G_{5g}^{(2)} \epsilon_{5g\mu}^{(2)} \quad (15-16)$$

- Filmes [100].

Retomando (I5-7) e substituindo (I5-15) e (I5-3) obtém-se

$$g(\theta) = g_0 + g_0 \left[\frac{2G^{(2)}_{3g} \epsilon_{3g\theta}}{\langle \Gamma_{7\alpha} | J_z | \Gamma_{7\alpha} \rangle} \sum_{n,i} \frac{\langle \Gamma_{7\alpha} | J_z | \Gamma_{8n}^i \rangle \langle \Gamma_{8n}^i | 0_{3g}^{(2)} | \Gamma_{7\alpha} \rangle}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_{8n}}} \right] \times$$

$$\times 1/2 (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (I5-17)$$

ou

$$g(\theta) = g_0 + 1/2 \Delta g (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (I5-18)$$

- Filmes [111].

Para filmes [111], as auto-funções da Hamiltoniana Zeeman $|\Gamma_{7a}\rangle$ e $|\Gamma_{7b}\rangle$ devem ser obtidas no sistema de eixos do cristal, através das rotações que levam \vec{H} no referencial do laboratório x', y', z' , para x, y, z do cristal. Substituindo $\Gamma_{7a,b}$ e a Hamiltoniana H_{0L} (I5-16) em (I5-7) obtemos:

$$g(\theta) = g_0 + i/3 g_0 \left[\frac{G^{(2)}_{5g} \epsilon_{5g\theta}}{\langle \Gamma_{7\alpha} | J_z | \Gamma_{7\alpha} \rangle} \sum_{n,i} \frac{\langle \Gamma_{7\alpha} | J_z | \Gamma_{8n}^i \rangle \langle \Gamma_{8n}^i | 0_{5g}^{(2)} | \Gamma_{7\alpha} \rangle}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_{8n}}} \right] \times$$

$$\times 1/2 (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (I5-19)$$

ou

$$g(\theta) = g_0 + 1/2 \Delta g (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (I5-20)$$

De (I5-18) ou (I5-20) temos que para $\theta_0 \approx 54.7^\circ$ os efeitos de pressão se anulam e $g(\theta_0) = g_0$, o valor g da terra-

-rara na matriz metálica. Δg é determinado experimentalmente através de (I5-20). Para o cálculo do parâmetro de acoplamento órbita-rede G_{3g} (ou G_{5g}), toma-se o maior Δg obtido em uma série de experimentos. Supondo que a deformação real sofrida pelo filme ainda seja menor que a deformação estimada em (I5-10), podemos estimar somente o Limite Inferior de G_{3g} (ou G_{5g}):

CAPÍTULO II

RESULTADOS EXPERIMENTAIS: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO

II.1 - Introdução

Neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados experimentais em três partes. Na primeira, apresentamos os resultados obtidos por RPE em filmes finos de Al com impurezas magnéticas de Er e Dy e determinamos os limites inferiores dos parâmetros de acoplamento órbita-rede trigonais U_{3g} para Er e Dy. A seguir apresentamos os resultados obtidos em filmes de Au:Yb e discutimos o efeito Kondo neste sistema. A terceira parte apresenta os resultados obtidos por RPE em compostos de Ce que apresentam valência intermediária.

Todos os experimentos de RPE foram feitos em um espectrômetro de RPE Varian operando em banda X (ν 9.1 GHz). Para a obtenção de temperaturas no intervalo de 1,5 a 4,2 K foi utilizado um criostato de aço inox com "rabo de quartzo", descrito anteriormente (Gandra, 1978), e no intervalo de 0,6 a 70 K foi utilizado o sistema de He³ descrito no capítulo III desta tese.

II.2 - Efeitos de Pressão Induzida em Filmes Finos de Al:Er e Al:Dy

As ligas diluídas Al:Er e Al:Dy foram fundidas em alto-vácuo por "electron beam" no sistema de evaporação descrito no Cap. III. A concentração das ligas variou entre 0.05 e 1% at. (porcentagem atômica). Na maioria dos filmes, a liga foi evaporada por "electron-beam" e em alguns casos, objetivando alta razão de evaporação (espessura do filme/tempo da evaporação - Å/s) utilizamos um bote de tungstênio, embora o Al reaja

com este material em alta temperatura.

As figuras II-1 e II-2 mostram espectros típicos de RPE dos ions Er^{+3} e Dy^{+3} em filmes finos de Al e as correspondentes dependências angulares de g em função do ângulo entre o campo magnético e a normal ao filme. A tabela II-1 apresenta os valores de g_0 e Δg obtidos através do ajuste por mínimos quadrados de $g(\theta)$ com a expressão (I5-20) obtida no cap. I,

$$g(\theta) = g_0 + 1/2 \Delta g (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (II-1)$$

A mesma tabela apresenta ainda o valor médio da largura da linha de RPE, a espessura do filme, a temperatura de deposição e a estrutura cristalina do filme, obtida através de difração de R-X (ver cap. III). As deformações ϵ_{xx} foram calculadas pela expressão (I5-10)

$$\epsilon_{xx} = \int_{T_m}^{T_D} (\alpha(T)_{\text{filme}} - \alpha(T)_{\text{substr.}}) dT \quad (II-2)$$

onde $\alpha(T)$ são os coeficientes de dilatação térmica do filme e substrato, tabelados em função da temperatura. Para calcular a integral (II-2), inicialmente ajustamos à curva

$$f(T) = A_1(1 - \exp(-A_2 T)) + A_3 T + A_4 \exp(A_5 (T - A_6)^2) \quad (II-3)$$

os pontos experimentais de $\alpha(T)$ para cada material. A expressão (II-3) não tem significado físico, mas simplesmente descreve o comportamento de $\alpha(T)$. A figura II-3 mostra o ajuste obtido para $\alpha(T)$ do Au com a expressão (II-3) e a mesma qualidade no ajuste é obtida para Ag, Al e NaCl. O último termo de $f(T)$ contribui somente na região de baixas temperaturas sendo integrado entre 0

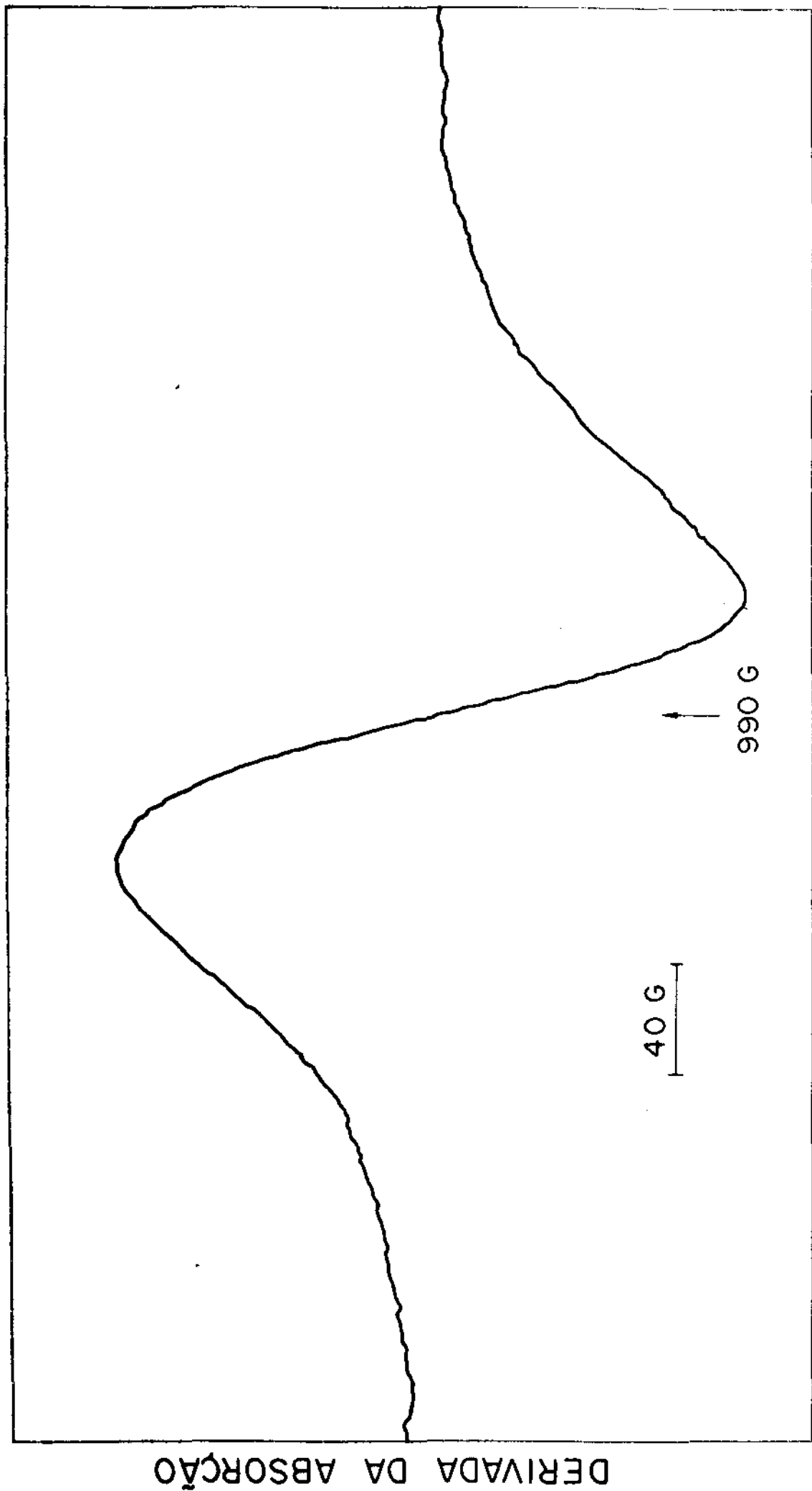


Fig II 1 a - Espectro de RPE do Er^{+3} em filme fino de Al ($T=1.5\text{K}$)

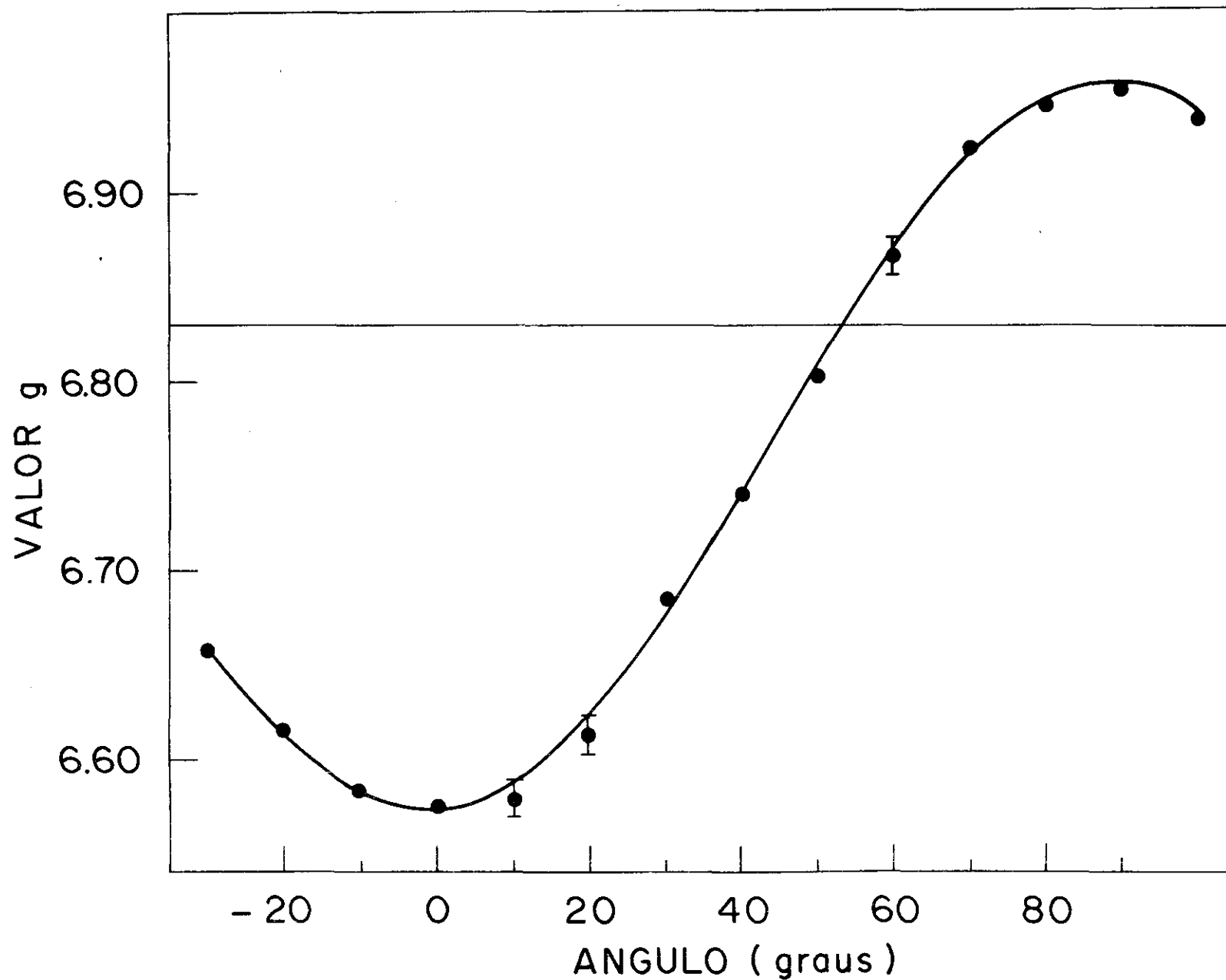


Fig. II 1 b - Variação angular do valor g de Er^{+3} em filme de Al em função do ângulo entre H e a normal ao filme

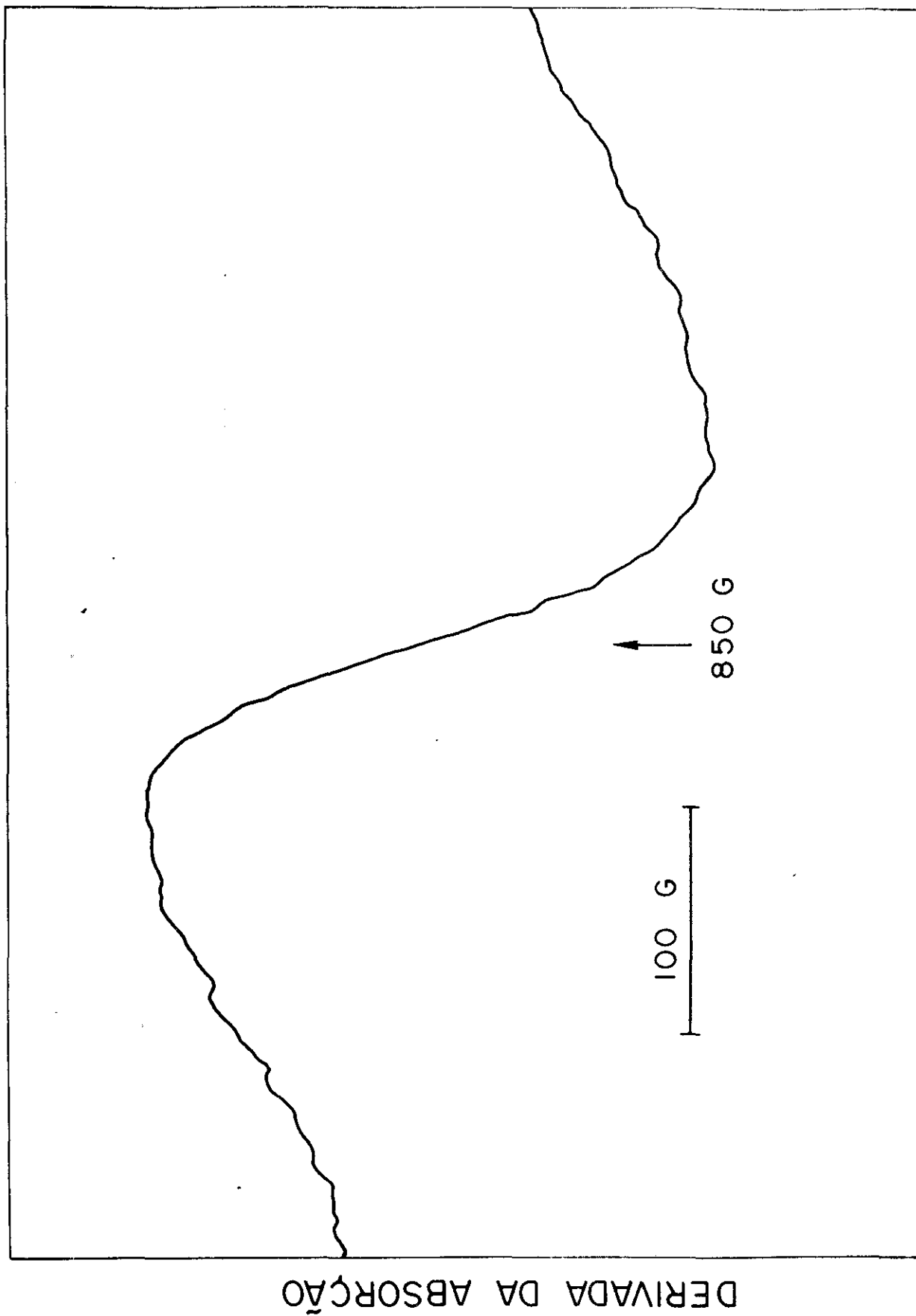


Fig. II 2 a - Espectro de RPE do Dy^{+3} em filme fino de Al ($T=1.5K$)

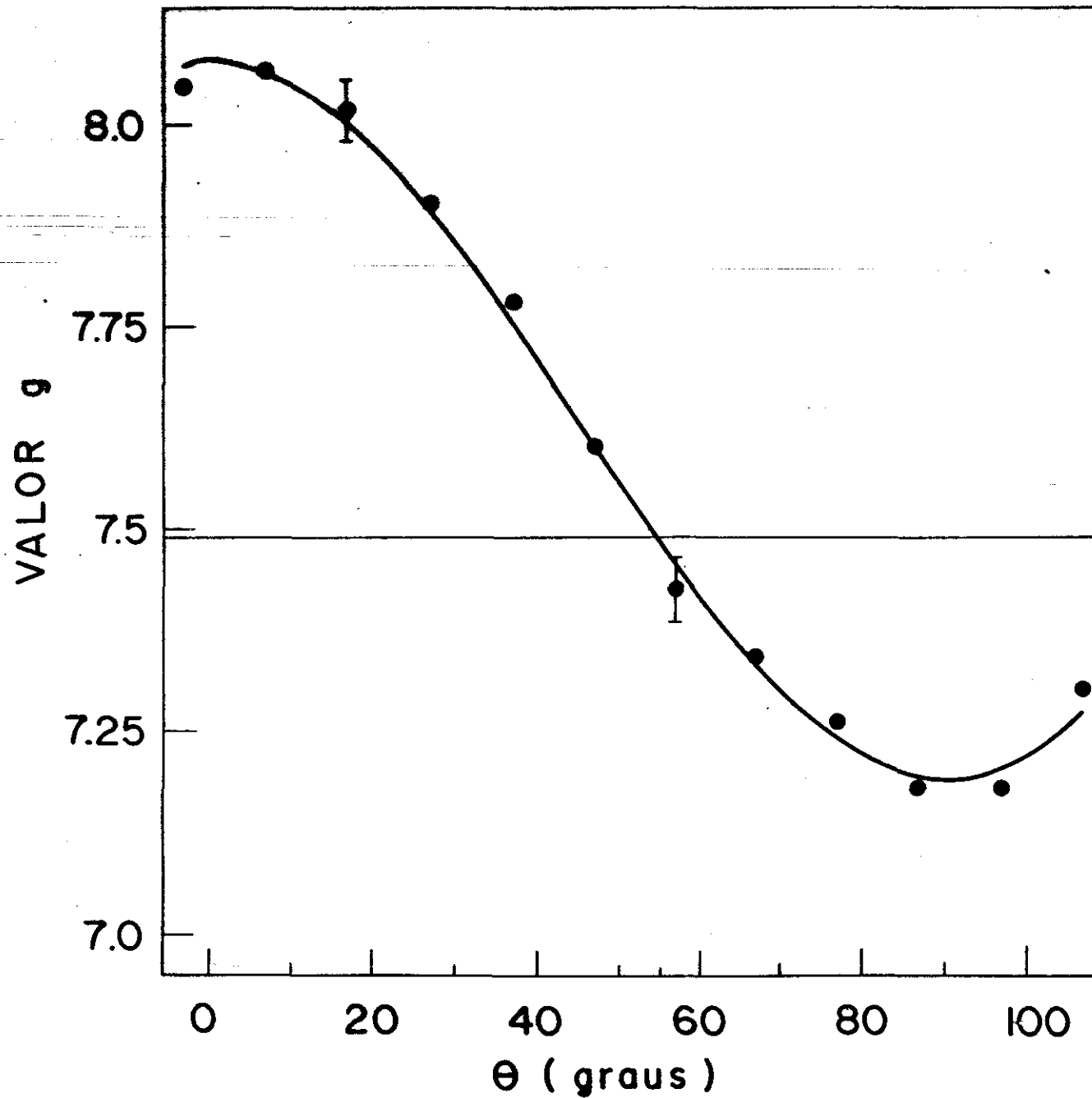


Fig. II 2 b - Variação angular do valor g de Dy^{+3} em filme de Al em função do ângulo entre H e a normal ao filme

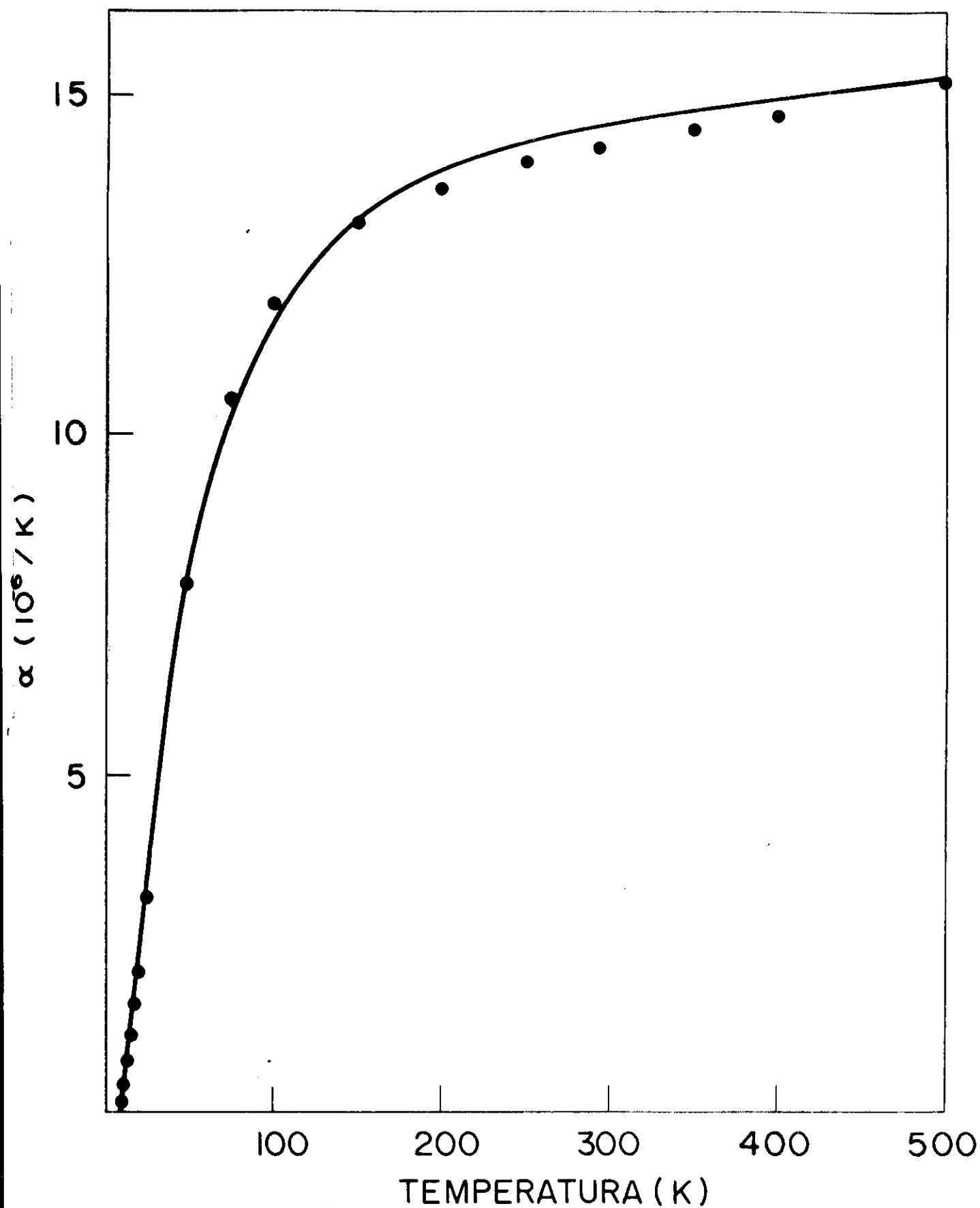


Fig. II 3 - Coeficiente de dilatação linear térmica do Au. A curva contínua representa o ajuste obtido com a expressão (II-3)

e 70K por método numérico e a integral dos dois primeiros termos de $f(T)$ é facilmente obtida por integração direta. O erro relativo na determinação de ϵ_{xx} por este processo de integração é estimado em 10%.

Além dos filmes que constam da tabela II-1, foram obtidos filmes de Al com crescimento preferencial na direção [100]. Estes filmes foram evaporados sobre substratos de NaCl [100] recém clivados, com temperatura de deposição (T_D) variando entre 70 e 200°C e espessura em torno de 3.500 Å. No entanto, não foi observada a RPE do Er^{3+} nestes filmes ou em qualquer outro filme evaporado sobre quartzo ou NaCl com T_D acima de 70°C. Tal fato poderia advir da formação de óxido de Er durante a fusão da liga diluída ou durante a evaporação da mesma. Afim de comprovar esta hipótese, foram evaporados simultaneamente dois filmes, um com $T_D = 70^\circ C$ e outro com substrato na temperatura ambiente. Novamente, no filme com substrato aquecido, não foi observada a RPE do Er^{3+} enquanto que no outro, a observação da mesma nos leva a afirmar que se há formação de óxido de Er, esta será em proporções mínimas. Concluimos então que o Er difunde através do filme de Al quando $T_D \geq 70^\circ C$, formando uma capa superficial de Er metálico implicando na ausência de linhas de RPE.

Uma vez que só dispomos de dados de RPE para filmes com estrutura [111], serão determinados somente os parâmetros de acoplamento órbita-rede trigonais $G_{5g}^{(2)}$ para Er e Dy.

Para obter o valor de G_{5g} , necessitamos inicialmente calcular o valor da somatória dos elementos de matriz da expressão (I5-17)

$$A = \sum_{n,i} \frac{\langle \Gamma_{7\alpha} | J_+ | \Gamma_{8n}^i \rangle \langle \Gamma_{8n}^i | J_+^2 - J_-^2 | \Gamma_{7\alpha} \rangle}{\langle \Gamma_{7\alpha} | J_z | \Gamma_{7\alpha} \rangle (E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_{8n}})} \quad (II-3)$$

| | Índice | g_0 | Δg | $\langle \Delta H \rangle$ (G) | Espessura (Å) | T_D (°C) | Estrutura | ϵ_{xx} (%) | $\left \frac{\Delta g}{\epsilon_{xx}} \right $ | $G_{5g}^{(2)}/\alpha_J$ (K) | |
|---------|---------|----------|------------|-----------------------------------|------------------|---------------|-----------|------------------------|---|--------------------------------|-------|
| Al:Er | 1 | 6.81±.02 | -0.34 | 120 | 1800 | 27 | 111 | -0.35 | 0.97 | -2180 | |
| | 2 | 6.83±.01 | -0.26 | 70 | 4500 | -50 | 111 | -0.22 | 1.17 | -2624 | |
| | (100) | 3 | 6.83±.03 | -0.15 | 250 | 3600 | 27 | 111 | -0.35 | 0.41 | - 927 |
| | 4 | 7.05±.07 | -0.18 | 350 | 3600 | -170 | 111 | -0.06 | 3.05 | -6612 | |
| | 5 | 6.81±.07 | -0.32 | 400 | 2700 | -170 | 111 | -0.06 | 5.28 | -11850 | |
| | 6 | 6.84±.02 | 0.14 | 135 | 2100 | 27 | 111 | 0.46 | 0.30 | - 660 | |
| | 7 | 6.81±.02 | 0.12 | 130 | 900 | 27 | 111 | 0.46 | 0.26 | - 585 | |
| | 8 | 6.80±.01 | 0.19 | 90 | 3300 | -120 | Poli | 0.16 | 1.19 | -2670 | |
| | Quartzo | 9 | 6.80±.02 | 0.19 | 110 | 3600 | -100 | Poli | 0.19 | 1.00 | -2247 |
| | 10 | 6.89±.07 | 0.27 | 300 | 3600 | -170 | 111 | 0.08 | 3.38 | -7487 | |
| | 11 | 6.84±.06 | - | 300 | 2700 | -170 | 111 | 0.08 | 0 | - | |
| | 12 | 6.85±.03 | 0.14 | 200 | 2700 | 27 | 111 | 0.46 | 0.31 | - 694 | |
| <hr/> | | | | | | | | | | | |
| Al:Dy | | | | | | | | | | | |
| NaCl | 13 | 7.49±.04 | 0.59 | 200 | 1100 | 27 | 111 | -0.35 | 1.69 | - 968 | |
| <hr/> | | | | | | | | | | | |
| Quartzo | 14 | 7.55±.02 | -0.59 | 160 | 1200 | 27 | 111 | 0.46 | 1.28 | - 778 | |

Tabela II-1. Valores experimentais de g_0 , Δg , valor médio da largura de linha e outros parâmetros de filmes de Al:Er e Al:Dy sobre NaCl e quartzo.

As auto-funções do campo cristalino cúbico, o estado fundamental Γ_7 e os dois estados excitados Γ_{8_1} e Γ_{8_2} , bem como a separação de energia entre eles, são facilmente determinadas se conhecemos os valores dos parâmetros X e W de Lea, Leask e Wolf (1962) (ver secção I4 - cap. I). No caso de Al:Er, estes parâmetros foram determinados por Siebert e outros (1976) utilizando a técnica de RPE por transmissão (TESR). Kikkert e outros (1980) determinaram X e W para Al:Dy por meio de medidas de efeito Mössbauer nesta liga. No entanto, se faz necessária uma ressalva a respeito da precisão na determinação dos parâmetros em questão.

Normalmente, a obtenção de X, W e Δ , a separação em energia entre estado fundamental e o primeiro estado excitado, se faz por meio do ajuste de uma curva teórica com os pontos experimentais obtidos através de diversas técnicas (TESR, susceptibilidade magnética, Mössbauer, etc...). No entanto, este ajuste se revela pouco sensível às variações de X e W (ou B_4 e B_6) enquanto que Δ é determinado com erro relativo em torno de 30%. No caso de impurezas magnéticas, a caracterização de seu estado fundamental através da medida do valor g por RPE, restringe o valor de X a certo intervalo e, conseqüentemente, W fica limitado aos valores que satisfazem $\Delta = W(E_1 - E_0)$, onde E_1 e E_0 são respectivamente as energias do primeiro estado excitado e do estado fundamental resultantes da diagonalização de H_{cc} para um dado valor de X. A ambigüidade na determinação de X e W é removida por algumas considerações a respeito da matriz e da impureza magnética, tal como fazem Williams e Hirst (1969) em suas medidas de susceptibilidade magnética em ligas diluídas de Au e Ag. Argumentam os autores que os valores de $B_4/\beta = A_4 \langle r^4 \rangle$ e $B_6/\gamma = A_6 \langle r^6 \rangle$ não variam significativamente para impurezas magnéticas diluídas em uma mesma matriz, uma vez que os valores de

$\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$ das funções 4f para estas impurezas não diferem acentuadamente (Freeman e Watson 1965). Por outro lado, Kikkert e outros (1981) contra-argumentam as considerações de Williams e Hirst (1969) e obtêm valores de X e W bastante distantes daqueles obtidos anteriormente para a liga diluída Ag:Dy. Desta forma, a determinação dos parâmetros de campo cristalino através das técnicas usuais, susceptibilidade magnética, efeito Mössbauer e ESR, se revela pouco precisa. Ainda assim, para Al:Er e Al:Dy dispomos somente das medidas realizadas respectivamente por Siebert e outros (1976) e Kikkert e Niesen (1980) que, independentemente da sua precisão, utilizaremos nos cálculos subsequentes.

Adotando os valores dos parâmetros de campo cristalino, respectivamente para Al:Er e Al:Dy

$$\text{Al:Er} \quad x = -0.30; W = 0.6 \text{ K}; \Delta = E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_7} = (45 \pm 20) \text{ K} \\ (\text{Siebert e outros, 1976})$$

$$\text{Al:Dy} \quad x = 0.36; W = 0.31; \Delta = (26 \pm 6) \text{ K} \\ (\text{Kikkert e Niesen, 1980})$$

calculamos o valor de A, expressão (II-3), obtendo

$$A(\text{Er}) = 2.436$$

$$A(\text{Dy}) = 1.481$$

Retomando a expressão (I5-19) e comparando com (I5-20) chegamos à relação

$$\Delta g_{\text{experimental}} = \frac{3}{4} g_0 A G_{5g} \epsilon_{5g}$$

onde Δg_{exp} e ϵ_{5g} são os valores encontrados para o filme que apresentou maior deformação efetiva, assegurando, desta forma, que o valor obtido para G_{5g} será o limite inferior deste parâmetro. Os valores de Δg e ϵ_{xx} da Tabela II-1 mostrou que pode haver escorregamento do filme sobre o substrato. Por exemplo, para os filmes de Al:Er sobre NaCl com deformação $\epsilon_{xx} = -0.35\%$ observamos $\Delta g = -0.34$ e $\Delta g = -0.14$ enquanto que em outro filme, obtivemos $\Delta g = -0.32$ para $\epsilon_{xx} = -0.06\%$. Assim, o filme que apresenta a maior deformação efetiva será aquele cuja razão $|\Delta g/\epsilon_{xx}|$ é máxima, isto é, o filme no qual o efeito sobre o valor g por unidade de deformação é máximo. Seguindo este critério, os valores de g_0 , Δg_{exp} e ϵ_{xx} para os filmes de Al:Er e Al:Dy que apresentaram máxima deformação efetiva são, respectivamente

Al:Er sobre NaCl

$$g_0 = 6.81; \Delta g_{exp} = -0.317; \epsilon_{xx} = -0.06\%; \epsilon_{5g} = 8.5$$

Al:Dy sobre NaCl

$$g_0 = 7.49; \Delta g_{exp} = 0.59; \epsilon_{xx} = -0.35\%; \epsilon_{5g} = 49.3$$

onde ϵ_{5g} é calculado segundo o procedimento descrito no cap. I-15. Substituindo estes valores na expressão (II-4) obtemos

$$G_{5g}^{(2)}(Er) = -30$$

$$G_{5g}^{(2)}(Dy) = 14.4$$

e normalizando em relação ao fator multiplicativo de Stevens de segunda ordem, $\alpha_J(Er^{3+}) = 2.54 \times 10^{-3}$ e $\alpha_J(Dy^{3+}) = -6.349 \times 10^{-3}$ resultam

$$G_{5g}^{(2)} / \alpha_J(\text{Fr}) = -11810^\circ\text{K}$$

$$G_{5g}^{(2)} / \alpha_J(\text{Dy}) = -2268^\circ\text{K}$$

Se f az necessário, no entanto, considerar dois aspectos que influem no cálculo da deforma o. O primeiro deles se refere ao límite elástico da deforma o, isto  , o limite na deforma o a partir do qual o material se deformará plasticamente. Para o Al, o limite elástico se situa em torno de 0.12% de deforma o em temperatura ambiente (Kaye e Laby 1978) que, quando ultrapassado, indica a provável existência de rupturas no filme. Considerando que um filme evaporado a -170°C necessariamente deverá atingir a temperatura ambiente para ser preso   vareta porta-amostra do criostato de hélio, a deforma o sofrida por este filme ao ir de -170°C até temperatura ambiente   praticamente a mesma sofrida por um filme evaporado nesta temperatura com rela o   temperatura de medida. Para filmes de Al sobre NaCl com espessura ao redor de 2500   a deforma o estimada entre -170°C e temperatura ambiente, $\epsilon_{xx} \sim -0.30\%$, ultrapassa o limite elástico ($\sim 0.12\%$) e a Lei de Hooke não   mais válida. Neste caso, a deforma o   plástica (ocasionalmente, observa-se trincas a olho nu quando retiramos o filme da campânula de evapora o.) e ao atingir a temperatura ambiente, o filme ficará permanentemente tensionado. Desta forma, ao atingir a temperatura de medida ($T_M = 4.2\text{K}$), a deforma o efetiva sobre o filme será muito maior que a deforma o estimada entre T_D e T_M , apresentada na tabela II-1. Entretanto, para filmes evaporados em temperatura ambiente, a deforma o entre T_D e T_M ($\sim 0.35\%$) permanece no regime elástico, uma vez que o limite elástico para o Al a 4.2K   quatro vezes maior que aquele em temperatura ambiente ($\sim .48\%$) (Rosenberg 1965). Seguindo o critério de máximo Δg por

unidade de deformação efetiva, dentro do regime elástico, acreditamos que o valor real de G_{5g} para Al:Er seja muito próximo do valor limite obtido pelo filme de índice 2 da tabela II-1:

$$G_{5g}^{(2)} / \alpha_J < -2624 \text{ K} \quad (\text{Al:Er}) \quad (\text{II-5})$$

enquanto que para Al:Dy o valor limite é dado por

$$G_{5g}^{(2)} / \alpha_J < -968 \text{ K} \quad (\text{Al:Dy}) \quad (\text{II-5})$$

O segundo aspecto a ser considerado no cálculo das deformações é a temperatura de deposição. A medida desta temperatura foi efetuada por um termopar de cromel-alumel, cuja ponta sensora foi inserida em um orifício feito no suporte de substrato. Durante a evaporação, a temperatura do substrato, o qual possui massa, condutividade térmica e calor específico bastante inferiores aos do seu suporte, pode se elevar ligeiramente devido à irradiação de energia proveniente do bote de tungstênio a aproximadamente 2.000°C . No entanto, as medidas efetuadas com o termopar encostado sobre a superfície do substrato de NaCl e recoberto com tinta condutora de prata, não apresentaram qualquer variação significativa na temperatura durante a evaporação. Desta forma, os valores limite para os parâmetros trigonais de acoplamento órbita-rede para Al:Er e Al:Dy são aqueles dados por (II-5).

Comparando os valores obtidos para Al com aqueles obtidos para Δg com os mesmos íons de terra-rara (Pelá e outros, 1981) vemos que concordam em sinal embora discordem, também em sinal, com o valor predito pelo modelo de cargas pontuais (PCM) desenvolvido por Sroubek e outros (1968), onde G_{5g} / α_J é dado por

$$G_{5g}^{(2)}/\alpha_J(\text{PCM}) = 2e^2 e_{\text{eff}} \frac{\langle r^2 \rangle}{R^3} \quad (\text{II-6})$$

Nesta expressão e_{eff} é a carga efetiva dos íons de Ag ou Al, $\langle r^2 \rangle$ é a média quadrática do raio dos elétrons 4f das impurezas de terras-raras e R a distância entre estas e os vizinhos mais próximos. Acreditamos que a discrepância nos sinais entre os valores obtidos experimentalmente para G_{5g} e aqueles preditos pelo PCM possa ser removida se nos cálculos teóricos forem incluídos efeitos de blindagem e covalência devido aos elétrons de condução.

Dodds e Sanny (1978) reportam em seu trabalho a determinação do parâmetro tetragonal de acoplamento órbita-rede G_{3g} em filmes finos de Al e Ag. Acreditamos, no entanto, que os filmes estudados por estes autores eram de estrutura [111] e conseqüentemente, o parâmetro determinado é o parâmetro trigonal G_{5g} , uma vez que os valores experimentais de g_0 e Δg apresentados por estes autores concordam com aqueles por nós obtidos e o valor absoluto dos parâmetros respectivamente para Al:Er e Al:Dy 2900 K e 1015 K, são bastante próximos aos valores por nós determinados.

Finalizando, salientamos que as evaporações em temperaturas inferiores à ambiente cumpriram duas finalidades: variar as deformações sobre o filme e obter filmes com estrutura poli-cristalina, em cujo caso pretendíamos obter informações a respeito do parâmetro tetragonal G_{3g} , uma vez que conhecido o parâmetro trigonal G_{5g} . Os filmes com índices 8 e 9 da tabela II-1, apresentaram estrutura poli-cristalina. Contudo, a deformação nestes filmes ultrapassa o limite elástico e o valor experimental de Δg não é mais proporcional à deformação, tornando impraticável a estimativa do parâmetro G_{3g} .

Pretendemos continuar este estudo utilizando diver-

1

1

sos tipos de substrato que proporcionem uma deformação algo me
nor que as atualmente conseguidas, de forma a permanecerem den
tro do limite elástico. Através de um estudo sistemático em
função da deformação, acreditamos poder determinar a contribuiç
ão de deformações tetragonais (G_{3g}) em filmes finos poli-crisis
talinos.

II.3 - Efeitos de Pressão Induzida e Efeito Kondo em Filmes Finos de Au:Yb

O estudo dos efeitos de pressão induzida em filmes finos de Au:Yb possibilitou não somente a determinação dos parâmetros de acoplamento órbita-rede tetragonal G_{3g} e trigonal G_{5g} , mas também uma análise a respeito da existência do efeito Kondo neste sistema. A determinação dos valores limites de G_{3g} e G_{5g} do Au:Yb, seguiu o mesmo procedimento que aquele descrito para a determinação destes parâmetros para Al:Er e Al:Dy.

Na figura II-4 apresentaremos o espectro típico de RPE do Yb^{3+} (estado fundamental Γ_7) em filme fino de Au, obtido a 1.5K, enquanto que as figuras II-5 e II-6 mostram a dependência angular respectivamente do valor g e largura de linha juntamente com os correspondentes ajustes com as expressões

$$g(\theta) = g_0 + \frac{1}{2} \Delta g (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (II3-1)$$

$$\Delta H(\theta) = \Delta H_0 + \frac{1}{2} \Delta H_1 |(3 \cos^2 \theta - 1)| \quad (II3-2)$$

onde θ é o ângulo entre a direção de \vec{H} , o campo magnético externo, e o eixo normal à superfície do filme. A dependência angular de g foi derivada anteriormente (ver cap. I-I5) e é devida à pressão planar exercida pelo substrato sobre o filme, enquanto que a dependência angular da largura de linha é resultante da não uniformidade da deformação ao longo da espessura do filme (Arbilly e outros 1975, Pelá e outros 1981). Contudo, devido ao erro bastante grande na medida da largura de linha, somente podemos afirmar que, através do ajuste da expressão (II.3-2) com os pontos experimentais, há alguma não uniformidade na deformação ao longo do eixo do filme, sem estimá-la.

DERIVADA DA ABSORÇÃO

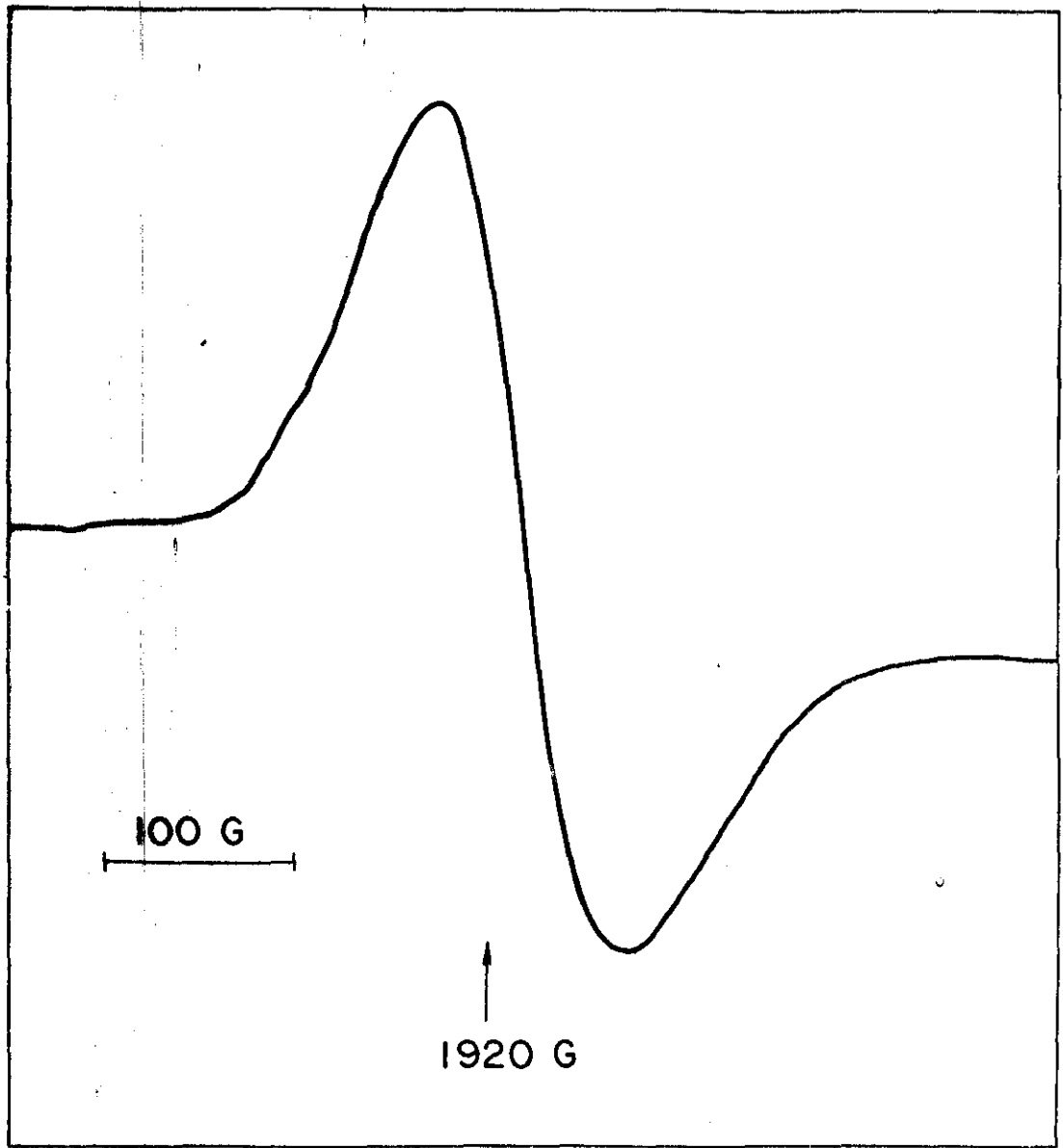


Fig. II 4 - Espectro de RPE do Yb^{+3} em filme fino de Au
($T = 1.5 \text{ K}$)

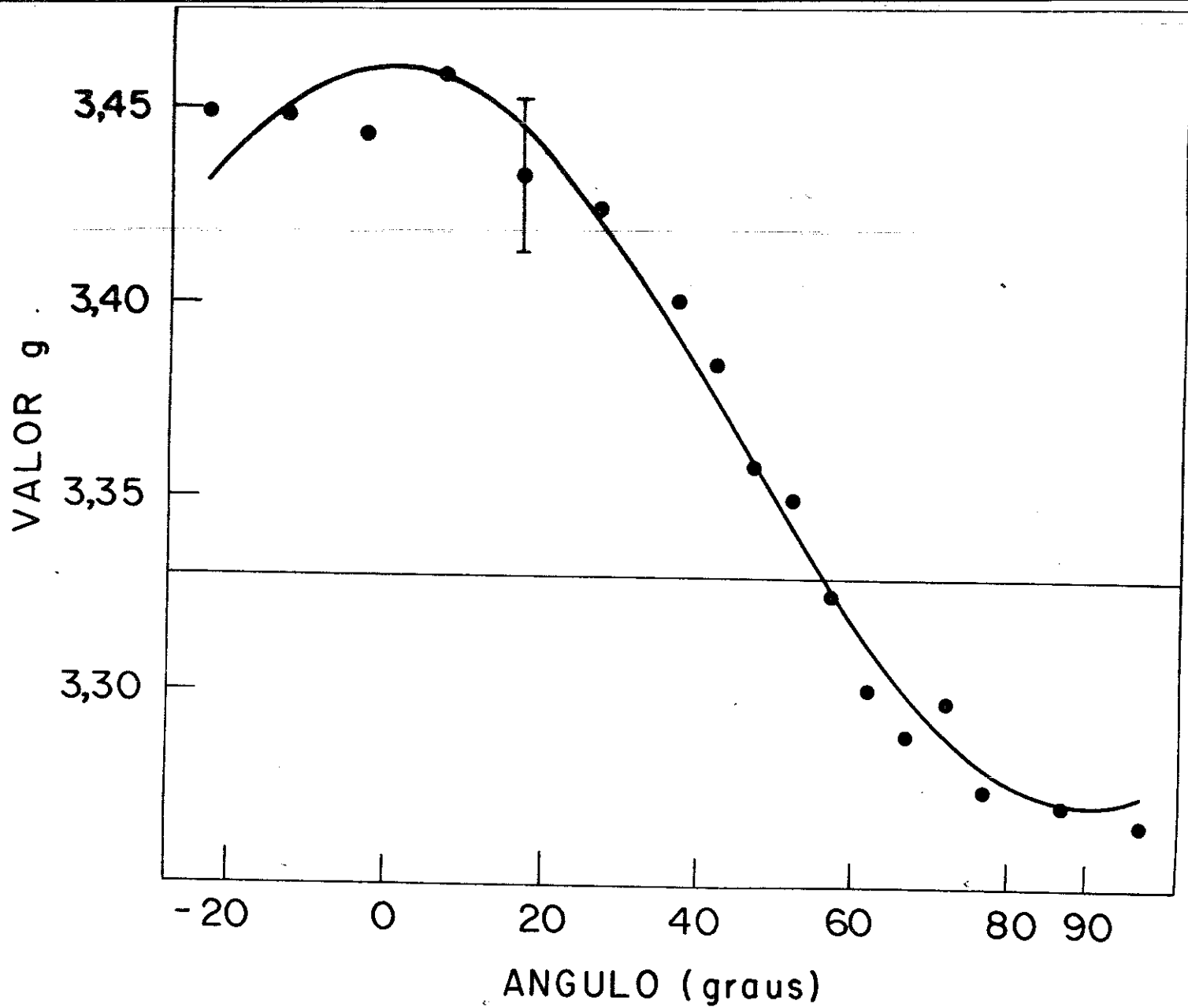


Fig. II 5 - Variação angular do valor g de Yb^{+3} em filme de Au em função do ângulo entre H e a normal ao filme

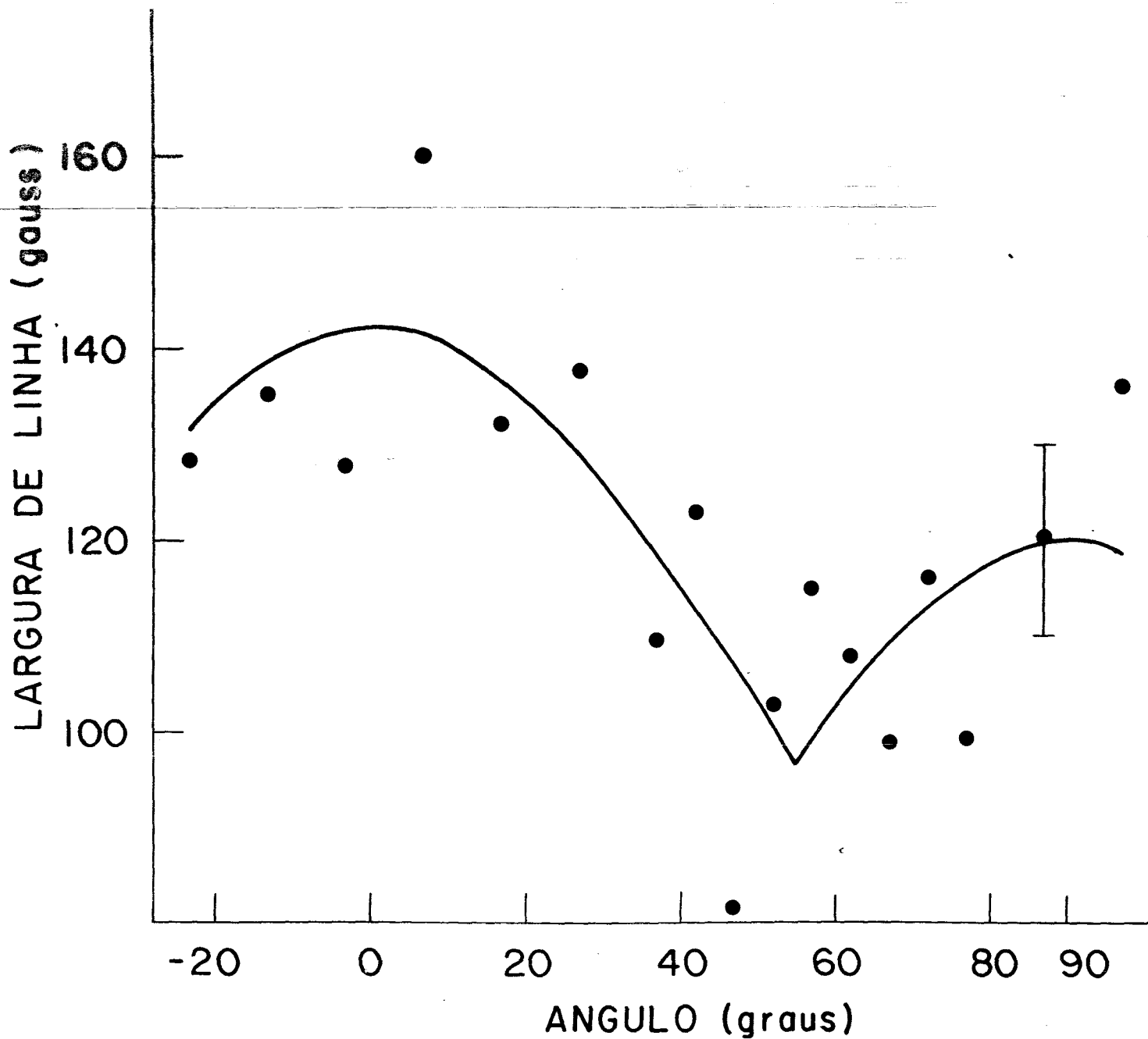


Fig. II 6 - Variação angular da largura de linha do espectro de RPE do Yb^{+3} em filme de Au, em função do ângulo entre H e a normal ao filme

Na tabela II-2 apresentamos os valores de g_0 , Δg , ΔH_0 , ΔH_1 , obtidos respectivamente através do ajuste de (II3-1) e (II3-2) com os pontos experimentais, além da espessura, temperatura de deposição, estrutura do filme e as deformações sofridas pelos filmes entre T_D e T_M .

Os espectros de RPE apresentaram, na maioria dos casos, forma de linha assimétrica e foram analisados segundo o método descrito por Peter e outros (1962) e nos ajustes do valor g e largura de linha com as expressões II3-1 e II3-2, foi utilizado o método dos mínimos quadrados.

Os filmes foram evaporados em sistema de ultra-alto vácuo da Varian, a partir da liga diluída, sobre substratos de quartzo ou NaCl (100) e NaCl (111). A temperatura de deposição para filmes sobre substratos de NaCl, pode determinar diferentes direções para o crescimento epitaxial. Para T_D ao redor da temperatura ambiente, o filme invariavelmente apresenta estrutura (111) (ver cap. III - seção 4), independentemente do substrato. Se aumentamos T_D para valores próximos a 300°C , criamos condições mais propícias para o crescimento epitaxial segundo a orientação do substrato (Pela C.A. 1979).

Os dois primeiros filmes da tabela II-2, evaporados sobre substratos de NaCl (100), apresentaram a mesma estrutura do substrato e possibilitaram a obtenção do valor limite do parâmetro tetragonal G_{3g} . Seguindo o critério de máximo deslocamento de g por unidade de deformação, escolhemos o primeiro deles para estimar G_{3g} . Ainda segundo este critério, para o cálculo de G_{5g} tomamos os dados dos filmes evaporados sobre quartzo e, dentre estes, aquele que apresenta a maior uniformidade na deformação ao longo do eixo do filme, isto é, menor ΔH_1 . É conveniente lembrar que, tal como ocorre para filmes de Al, as deformações sofridas pelos filmes de Au ultrapassam o seu limite

| SUBSTRATO | ESPESSURA \AA | TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO $^{\circ}\text{C}$ | DEFORMAÇÃO ϵ_{xx} (%) | g_0 | Δg | ΔH_0 (G) | ΔH_1 (G) | ESTRUTURA |
|---------------|---------------------------|---|-----------------------------------|-----------------|------------|---------------------|---------------------|-----------|
| NaCl (100) | 900 | 370 | - 1.44 | 3.32 ± 0.02 | -0.03 | 300 ± 100 | < 30 | 001 |
| | 4200 | 390 | - 1.51 | 3.32 ± 0.01 | -0.02 | 88 ± 20 | < 8 | 001 |
| | 4300 | 60 | - 0.58 | 3.33 ± 0.03 | 0.09 | 176 ± 30 | < 10 | 111 |
| | 1000 | 350 | - 1.38 | 3.30 ± 0.04 | 0.04 | 210 ± 40 | < 15 | 111 |
| NaCl (111) | 1000 | 340 | - 1.35 | 3.34 ± 0.03 | 0.03 | 204 ± 80 | < 30 | 111 |
| | 2100 | 360 | - 1.41 | 3.33 ± 0.02 | 0.16 | 113 ± 20 | < 8 | 111 |
| | 4300 | 60 | - 0.58 | 3.33 ± 0.02 | 0.13 | 97 ± 18 | 45 | 111 |
| | 4500 | 200 | - 0.98 | 3.32 ± 0.02 | 0.04 | 108 ± 20 | < 8 | 111 |
| | 4300 | 207 | - 1.00 | 3.34 ± 0.02 | 0.11 | 113 ± 22 | 45 | 111 |
| | 4300 | 275 | - 1.21 | 3.33 ± 0.02 | 0.06 | 138 ± 30 | < 10 | 111 |
| QUARTZO | 4200 | 350 | - 1.38 | 3.32 ± 0.01 | 0.10 | 88 ± 15 | 30 | 111 |
| | 1000 | 340 | 0.83 | 3.35 ± 0.04 | -0.26 | 250 ± 100 | < 30 | 111 |
| | 4200 | 60 | 0.44 | 3.33 ± 0.01 | -0.14 | 82 ± 15 | 39 | 111 |
| | 4300 | 287 | 0.75 | 3.32 ± 0.02 | -0.29 | 114 ± 22 | 93 | 111 |
| | 4300 | 350 | 0.85 | 3.33 ± 0.02 | -0.21 | 107 ± 20 | 83 | 111 |

Tabela II-2 - Dados experimentais de RPE e características de filmes finos de Au:Yb

elástico ($\sim 0.26\%$ a 300K e $\sim 0.52\%$ a 4.2K) causando assim uma indeterminação na deformação efetiva sentida pelo filme, de tal forma que só nos é possível determinar os valores limites de G_{3g} e G_{5g} .

Os parâmetros de campo cristalino são aqueles determinados por Williams e Hirst (1969) (ver também Follstaedt e Narath 1976) $x' = 0.77$, $W = 3.64$ K, $\Delta = E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_8} = -79$ K cuja precisão merece os mesmos comentários feitos para os parâmetros de Al:Er e Al:Dy.

Efetuada os cálculos, estimamos os valores limites dos parâmetros respectivamente tetragonal e trigonal de acoplamento órbita-rede de segunda ordem

$$G_{3g}^{(2)}/\alpha_J > 450 \text{ K}$$

e

(II3-3)

$$G_{5g}^{(2)}/\alpha_J > 650 \text{ K}$$

Ambos os parâmetros concordam em sinal e magnitude com aqueles obtidos anteriormente para Au:Er (Suassuna e outros 1977) e concordam em sinal com os valores previstos pelo modelo de cargas pontuais (PCM), respectivamente 1200K e 2400K para G_{3g} e G_{5g} (Sroubek e outros 1968). No entanto, ainda que haja concordância entre os sinais dos parâmetros G_{3g} e G_{5g} determinados experimentalmente para Au:Yb e Au:Er com aqueles dos parâmetros previstos pelo PCM, sugerimos que a aplicação deste modelo seja revista, no caso de metais, uma vez que o parâmetro de campo cristalino de quarta ordem C_4 , determinado por medidas de suscetibilidade magnética (Williams e Hirst 1969), utilizado em nossos cálculos, apresenta sinal contrário àquele previsto pelo

PCM.

O efeito de pressão induzida sobre filmes finos é em princípio particularmente útil no estudo do efeito Kondo. O efeito da componente hidrostática da pressão induzida atua diretamente sobre o valor de $g_0 = g(\Gamma_7)$ por intermédio do parâmetro de troca J e da densidade de estados no nível de Fermi $n(E_f)$. O valor g_0 de uma impureza magnética em um metal é a soma do valor g_1 deste íon em uma matriz isolante com a contribuição devida aos elétrons de condução

$$\Delta g_{ec} = g(\Gamma_7) \frac{g_J^{-1}}{g_J} J n(E_f) \quad (\text{II3-4})$$

onde g_J é o fator de Landé, igual a 8/7 para o íon Yb^{3+} , J é o parâmetro de acoplamento de troca entre o íon de terra-rara e os elétrons de condução e $n(E_f)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi que, no modelo de elétrons livres (Kittel, 1966), é dada por

$$n(E_f) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} V E_f^{1/2}$$

com

(II3-5)

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N/V)^{2/3}$$

Podemos calcular a variação no deslocamento de g em função da variação de volume correspondente à pressão hidrostática aplicada, a partir das variações relativas de J e $n(E_f)$, ou seja:

$$\frac{|\delta \Delta g|}{|\Delta g|} = \frac{|\Delta J|}{|J|} + \frac{|\Delta n(E_f)|}{|n(E_f)|} \quad (\text{II3-6})$$

ou na forma logaritmica,

$$\frac{|\delta \Delta g|}{|\Delta g|} = \left[\left| \frac{\partial \ln |J|}{\partial \ln V} + \frac{\partial \ln n(E_f)}{\partial \ln V} \right| \right] \left| \frac{\Delta V}{V} \right| \quad (\text{II3-7})$$

A observação de $\Delta g_{ec} < 0$ na ausência de pressões, nos leva a acreditar que predomina a mistura covalente na interação de troca e, neste caso, na aproximação de $U \gg E_F - E_7$, Schrieffer e Wolf (1966) obtêm

$$|J| = \frac{1}{|S|} \frac{|V_{kf}|^2}{E_F - E_7} \quad (\text{II3-8})$$

onde S é o spin do momento localizado, V_{kf} o elemento de matriz associado ao potencial de mistura covalente e E_7 , a energia do nível 4f da terra-rara. Tomando o logaritmo de (II3-8) e derivando com relação a $\ln V$, obtêm-se

$$\frac{\partial \ln |J|}{\partial \ln V} = \frac{\partial \ln |V_{kf}|^2}{\partial \ln V} - \frac{\partial \ln (E_F - E_7)}{\partial \ln V} \quad (\text{II3-9})$$

onde

$$\frac{\partial \ln (E_F - E_7)}{\partial \ln V} = \frac{1}{(E_F - E_7)} \frac{\partial (E_F - E_7)}{\partial \ln V} = \frac{1}{(E_F - E_7)} \left(E_F \frac{\partial \ln E_F}{\partial \ln V} - E_7 \frac{\partial \ln E_7}{\partial \ln V} \right) \quad (\text{II3-10})$$

Substituindo (II3-10) em (II3-9), obtemos o primeiro termo de (II3-7)

$$\frac{\partial \ln |J|}{\partial \ln V} = \frac{\partial \ln |V_{kf}|^2}{\partial \ln V} + \frac{E_7}{E_F - E_7} \frac{\partial \ln E_7}{\partial \ln V} - \frac{E_F}{E_F - E_7} \frac{\partial \ln E_F}{\partial \ln V} \quad (\text{II3-11})$$

onde foi desprezada a derivada de S com relação ao volume. O estudo de alguns sistemas Kondo efetuado por Schilling e outros

(1976,1979) determina que $\partial \ln |J| / \partial \ln V$ é sempre negativo e, embora não se disponha de nenhum cálculo para os dois primeiros termos de (II3-11), estes autores consideram que a variação de J em função da pressão é devida principalmente à variação na diferença de energia entre o nível de Fermi E_F e o nível 4f da terra-rara, E_7 , e reescrevem (II3-11) obtendo

$$\frac{\partial \ln |J|}{\partial \ln V} = \frac{E_7}{E_F - E_7} \frac{\partial \ln E_7}{\partial \ln V} - \frac{E_F}{E_F - E_7} \frac{\partial \ln E_F}{\partial \ln V} \quad (\text{II3-12})$$

Neste ponto, Schilling e outros (1976,1979) assumem, erroneamente a nosso ver, que $\partial \ln E_7 / \partial \ln V = 0$, obtendo

$$\frac{\partial \ln |J|}{\partial \ln V} = - \frac{E_F}{E_F - E_7} \frac{\partial \ln E_F}{\partial \ln V} = \frac{E_F}{E} \frac{\partial \ln E_F}{\partial \ln V} \quad (\text{II3-13})$$

com $E = E_7 - E_F$. Por intermédio da expressão (II3-5), calculamos $\partial \ln E_F / \partial \ln V = -2/3$ e, sabendo que $E_F - E_7 > 0$, $\partial \ln |J| / \partial \ln V$ é positivo, contrariando as observações experimentais. Ainda mais, experimentos sobre outros sistemas, tais como em Ce metálico, sob o efeito de pressões (Phillips e outros 1968, MacPherson e outros 1971) revelam não somente que $\partial \ln E_7 / \partial \ln V \neq 0$ como também determinam a sua predominância sobre $\partial \ln E_F / \partial \ln V$, tornando explícite a diminuição da diferença de energia ($E_F - E_7$) com o aumento da pressão e o conseqüente aumento de $|J|$, isto é,

$$\partial \ln |J| / \partial \ln V < 0.$$

Assumindo que a deformação relativa devida a pressão hidrostática sobre os filmes de Au:Yb, devido ao substrato é da ordem de $\frac{\Delta V}{V} \approx 0.5\%$ e que a variação no deslocamento de g é menor ou igual ao erro experimental na determinação de g_0 e ainda que $\Delta g = 3.33 - 3.43 = -0.1$, obtemos da expressão (II3-7)

$$0.01 \geq 0.1 (0.005) \left(\left| \frac{\partial \ln |J|}{\partial \ln V} \right| + \frac{2}{3} \right) \quad (\text{II3-14})$$

onde $\partial \ln n(E_F) / \partial \ln V = 2/3$, calculado a partir de (II3-5). Reescrevendo (II3-14) obtêm-se

$$\left| \frac{\partial \ln |J|}{\partial \ln V} \right| \leq 19.3 \quad (\text{II3-15})$$

cujo valor limite é uma ordem de grandeza maior que aqueles tabelados por Schilling (1979) para ligas diluídas de Au:(Mn,Fe,Cr). Substituindo este valor com o sinal apropriado em (II3-12) e adotando o valor $E_F - E_7 = 0.02$ eV obtido por Gonzales-Jimenez (1975), podemos estimar o valor limite para a variação do nível 4f do Yb^{3+} em Au com a variação de volume

$$\frac{\partial \ln E_7}{\partial \ln V} \leq -0.74 \quad (\text{II3-16})$$

Em módulo, este valor é apenas 10% superior à correspondente variação do nível de Fermi, $|\partial \ln E_F / \partial \ln V| = 2/3$, obtida através do modelo de elétrons livres (Kittel, 1966). No entanto, se adotamos os valores $\partial \ln |J| / \partial \ln V = -4$ e $E_F - E_7 = 0.7$ eV sugeridas por Schilling (1979), obtemos

$$\partial \ln E_7 / \partial \ln V \leq -1.3 \quad (\text{II3-17})$$

bastante maior em módulo, embora consistente com o valor limite (II3-16) anteriormente obtido. É necessário ressaltar que o valor $E_F - E_7 = 0.02$ eV obtido por Gonzales-Jimenez (1975) é extremamente pequeno, correspondendo à separação de campo cristalino do multiplete fundamental $J = 7/2$ ($\Delta \sim 200$ K), que causaria a superposição do nível 4f sobre o nível de Fermi e, conseqüentemente, não esperaríamos a formação do momento localizado. Assim sendo, acreditamos que o valor real de $\partial \ln E_7 / \partial \ln V$ se situe entre os valores dados por (II3-17) e (II3-16).

Recentemente, Baberschke e Tsang (1980) estudaram o sistema Au:Yb através da RPE em várias frequências e em função da temperatura, interpretando seus resultados em termos da dependência logarítmica do desvio de g em função da temperatura, através da expressão

$$\Delta g = \alpha d / \ln(T_K/T) \quad (\text{II3-18})$$

onde $\alpha = (g_J - 1)g_0/g_J = 0.42$ é o fator de DeGennes para o Yb^{3+} e d e T_K são respectivamente o fator de degenerescência e a temperatura Kondo. Substituindo em (II3-17) os valores $d \sim 3$ e $T_K \sim 10^{-5} \text{K}$ determinados por estes autores, calculamos os valores de g_0 para algumas temperaturas

$$g_0 (4.2\text{K}) = 3.333$$

$$g_0 (1.5\text{K}) = 3.324$$

$$g_0 (0.5\text{K}) = 3.314$$

cuja variação é da mesma ordem de grandeza do nosso erro experimental e que, portanto, não nos é possível observar. Acreditamos ainda, com base na dispersão dos valores de g obtidos por Baberschke e Tsang (1980) em uma mesma frequência, que estes autores foram demasiado otimistas com relação a seu erro experimental de forma que a variação de g com a temperatura não está claramente estabelecida.

Em conclusão, acreditamos que tanto o efeito de pressões como a disponibilidade experimental de temperaturas da ordem de 0.10 K ainda não são suficientes para a observação de evidências conclusivas, nos espectros de RPE, da existência do efeito Kondo em Au:Yb.

II.4 - Evidências de Valência Intermediária em Compostos de Ce

No capítulo I, seção 3, fizemos um resumo dos dados obtidos por RPE em Ce metálico e em compostos de Ce com impurezas magnéticas de terras-raras (T.R. = Gd, Nd, Er, Dy, Yb), os chamados compostos de valência intermediária, além dos resultados obtidos em compostos denominados normais onde o Ce é substituído por um metal de propriedades estruturais semelhantes, porém, não magnético. Estes resultados foram condensados na tabela I3-1 e basicamente são divididos em dois grupos. No primeiro, os compostos de V.I. apresentam uma redução na razão de Korrington, $b = \Delta H/T$, com relação aos compostos de referência, enquanto que no outro grupo ocorre o inverso. O comportamento deste último grupo, formado por compostos de V.I. $CeIr_2$ e $CeRh_2$ e os compostos de referência $LaIr_2$ e $LaRh_2$ com impurezas de Gd e Nd, pode ser explicado em função do aumento da densidade de estados ao nível de Fermi, $n(E_F)$, nos compostos de V.I., com relação aos respectivos compostos de referência. Tal aumento em $n(E_F)$ é justificado ao assumirmos que a diferença básica entre o Ce, o íon de V.I., e o La reside na contribuição devida aos elétrons 4f do Ce à densidade de estados ao nível de Fermi deste íon. Desta forma se assumimos que nos compostos similares $CeIr_2$ (ou $CeRh_2$):Gd, Nd e $LaIr_2$ (ou $LaRh_2$):Gd, Nd o parâmetro de acoplamento de troca J é constante, a razão de Korrington $b \sim n^2(E_F)J^2$ é maior nos compostos de Ce quando comparada ao valor obtido nos compostos de La, tal como efetivamente se observa (Barberis, 1979, 1980 - ver tabela I3-1).

Por outro lado, em $CePd_3:(Gd,Er)$, $\alpha Ce:Gd$ e em $CeBe_{13}:Gd$ observa-se uma redução na razão de Korrington relativa à dos compostos normais YPd_3 , αLa e $LaBe_{13}$. Para explicar este

comportamento, Gambke e outros (1978) propõem o modelo descrito no capítulo I, secção I3, no qual a interação entre o momento magnético da impureza de terra-rara com o elétron 4f do Ce, dá origem a uma contribuição negativa em f, com caráter oscilatório em função da distância entre estes dois íons. (I3-7, I3-8)

O aspecto contraditório nos resultados obtidos na determinação da razão de Korringa em compostos de V.I., ora maior, ora menor e até mesmo inalterada, com relação aos valores determinados nos compostos de referência, nos levou a estudar o comportamento da RPE do Er^{3+} em Ce sob o efeito de pressões. Utilizando a técnica de filmes finos evaporados sobre substratos de quartzo e NaCl, podemos aplicar sobre o filme respectivamente tensões ou pressões hidrostáticas e, em consequência, deslocar o nível de energia E_{4f} do Ce com relação ao nível de Fermi, tal como mostra o esquema da **fig. II7** (MacPherson e outros, 1971)

A situação é análoga à descrita por Barberis e outros (1980) no estudo da RPE do Nd^{3+} na série $\text{Ce}(\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x})_2$ e $\text{Ce}(\text{Pt}_x\text{Ir}_{1-x})_2$. A variação no parâmetro de rede ao longo desta série, subtraída da correspondente variação no parâmetro de rede da série de compostos de referência $\text{La}(\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x})_2$ e $\text{La}(\text{Pt}_x\text{Ir}_{1-x})_2$, corresponde a uma pressão hidrostática sobre a primeira série, cujo efeito é o de deslocar o nível 4f do Ce em relação ao nível de Fermi. Verifica-se que os resultados de Barberis e outros (1980) em CeOs_2 são consistentes com o esquema de níveis da figura II 7 para filmes de Ce:Er em NaCl enquanto que os resultados em CeIr_2 e CePt_2 são consistentes com os esquemas correspondentes à liga diluída na forma de pó e aos filmes de Ce:Er sobre substrato de quartzo, respectivamente. A razão de Korringa $b \sim 100 \text{ G/K}$ é máxima em CeIr_2 , o composto de

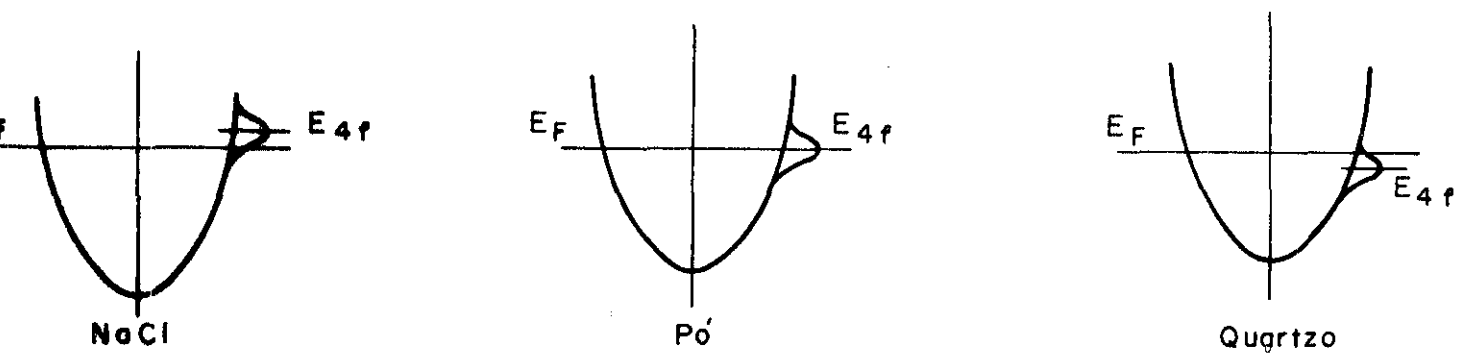


Fig. II 7 - Esquema de bandas mostrando a posição relativa de E_{4f} e E_F do Ce evaporado sobre NaCl, na forma de $p\bar{o}$ e evaporado sobre substrato de quartzo, respectivamente.

V.I., e tende a zero conforme a série se aproxima dos extremos, isto é, de $CeOs_2$ ($b \sim 0.7$ G/K) e $CePt_2$.

Os resultados de RPE obtidos nos filmes de Ce:Er são apresentados na tabela II-3. Antes de analisá-los é conveniente comentar alguns aspectos da evaporação dos filmes. É bem conhecido o fato de que o Ce tem alto grau de oxidação, exigindo precauções na conservação de ligas diluídas ou do metal puro. Para minimizar o efeito da oxidação, evaporamos os filmes com espessura bem maior que as normalmente utilizadas, esperando que a oxidação se processasse somente nas camadas superficiais do filme durante o tempo em que o mesmo fica exposto à atmosfera ambiente. Por outro lado, o tempo de exposição do filme ao ar foi sempre o menor possível e o procedimento de fixá-lo ao suporte de amostra foi invariavelmente executado em atmosfera de Argônio. Em alguns casos, filmes marcados com asterístico na tabela II-3, os filmes de Ce foram recobertos com uma camada de aproximadamente 2.000Å de Au. Mesmo estes filmes, após 8 horas de exposição ao ar, apresentaram-se totalmente oxidadas com coloração branca, perdendo a cor cinza metálico do filme recém evaporado. Finalmente acreditamos que os resultados de RPE foram obtidos em filmes metálicos e a eventual formação de CeO_2 ficou restrita às camadas superficiais em função das precauções adotadas.

Na tabela II-3 apresentamos os valores de g_0 , Δg , valor médio da largura de linha ($\langle \Delta H \rangle$) e razão de Korringa, além de outros dados a respeito da evaporação, para filmes de Ce:Er, evaporados sobre substratos de quartzo, NaCl e Ce metálico. Na mesma tabela constam ainda os valores de g e razão de Korringa obtidos no pó da liga diluída em diferentes concentrações. Nos casos em que foi possível medir a razão de Korringa, os valores na coluna $\langle \Delta H \rangle$ são os valores obtidos para a largura

de linha residual.

Os efeitos de pressão planar induzida sobre a RPE do Er^{3+} em filmes de Ce foram analisadas da mesma forma que nos filmes de Al:Er (ver capítulo II-2), nos poucos casos em que foram observados. A figura II 8 mostra a variação angular de g para um destes casos bem como a curva resultante do ajuste da expressão (F5-8) com os valores experimentais. No entanto, os valores obtidos para o parâmetro Δg de Ce:Er não ultrapassa 2% de g_0 , contrastando com valores entre 5 e 10% de g_0 para filmes de $(\text{Al,Au,Ag}):Er$, o que nos leva a acreditar que o parâmetro de acoplamento órbita-rede para o Ce seja muito pequeno ou que a separação total em energia do multiplete fundamental $J = 15/2$ para o Er^{3+} em Ce, seja muito grande. De qualquer forma, a baixa relação sinal-ruído e largura de linha em torno de 70 Gauss causam um desvio aproximado de 1% na determinação de g , o qual nos parece ser grande o suficiente para encobrir os efeitos da pressão induzida. Por este motivo, passamos a analisar somente a razão de Korríngia.

Na figura II 9 apresentamos os valores obtidos para a largura de linha em função da temperatura para o filme de Ce:Er com cobertura de Au sobre substrato de quartzo. A linha contínua representa o ajuste dos pontos experimentais com a expressão $\Delta H = a + bT$, onde a é a largura de linha residual e b a razão de Korríngia. Na maioria dos casos, a baixa relação sinal-ruído impossibilitou a determinação de b , mas ainda assim, pudemos determinar $b \sim 0$ para substratos de NaCl, $b \sim 5$ G/K para quartzo, b entre 13 e 20 G/K para o pó da liga e $b \sim 8$ G/K para filmes evaporados sobre Ce metálico. Com exceção deste último filme, estes são os resultados previstos pelo modelo apresentado no início desta secção, onde a razão de Korríngia é máxima no pó da liga e

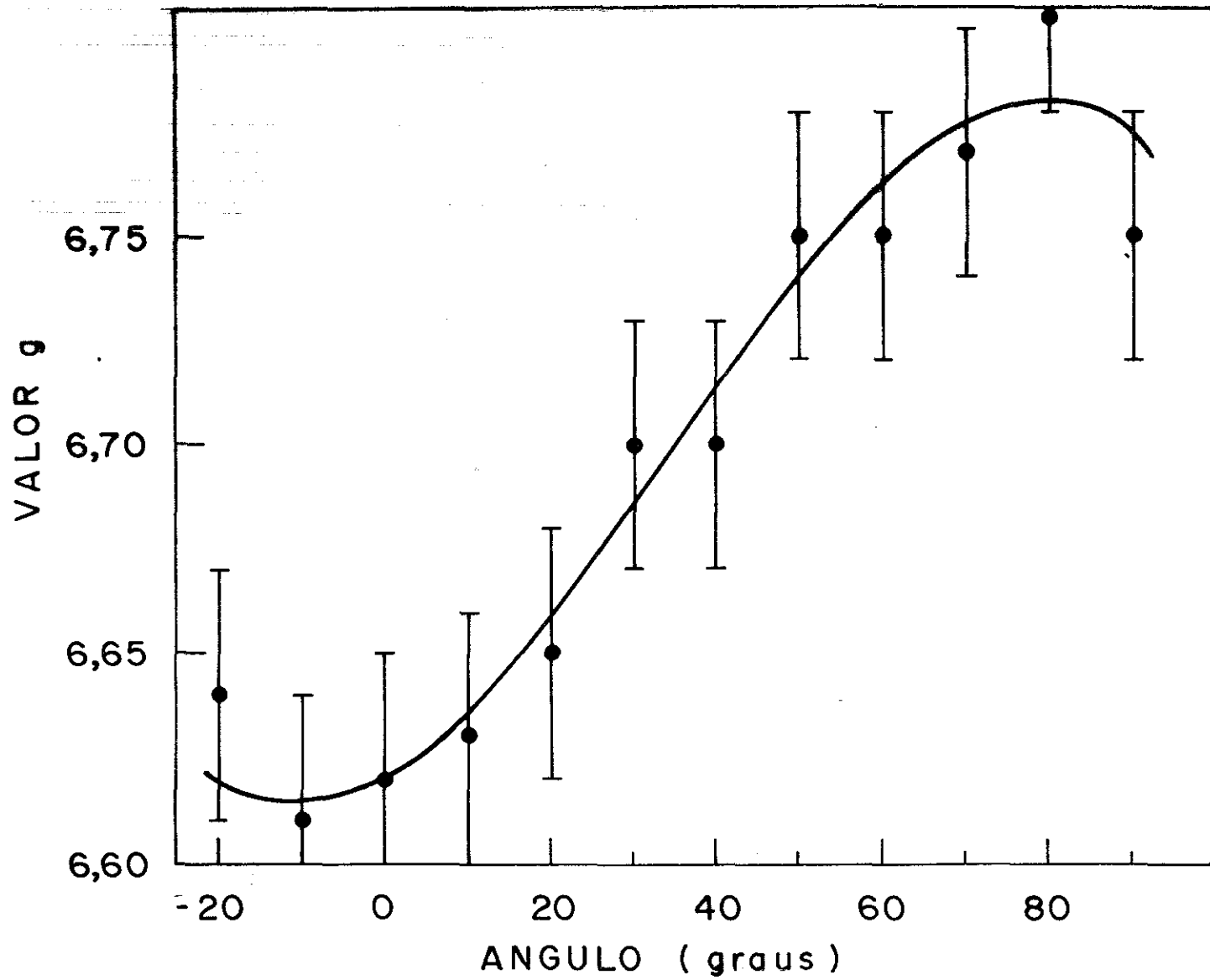


Fig. II 8 - Variação angular do valor g do Er^{+3} em filmes finos de Ce evaporados sobre substrato de quartzo ($T=1.5\text{K}$)

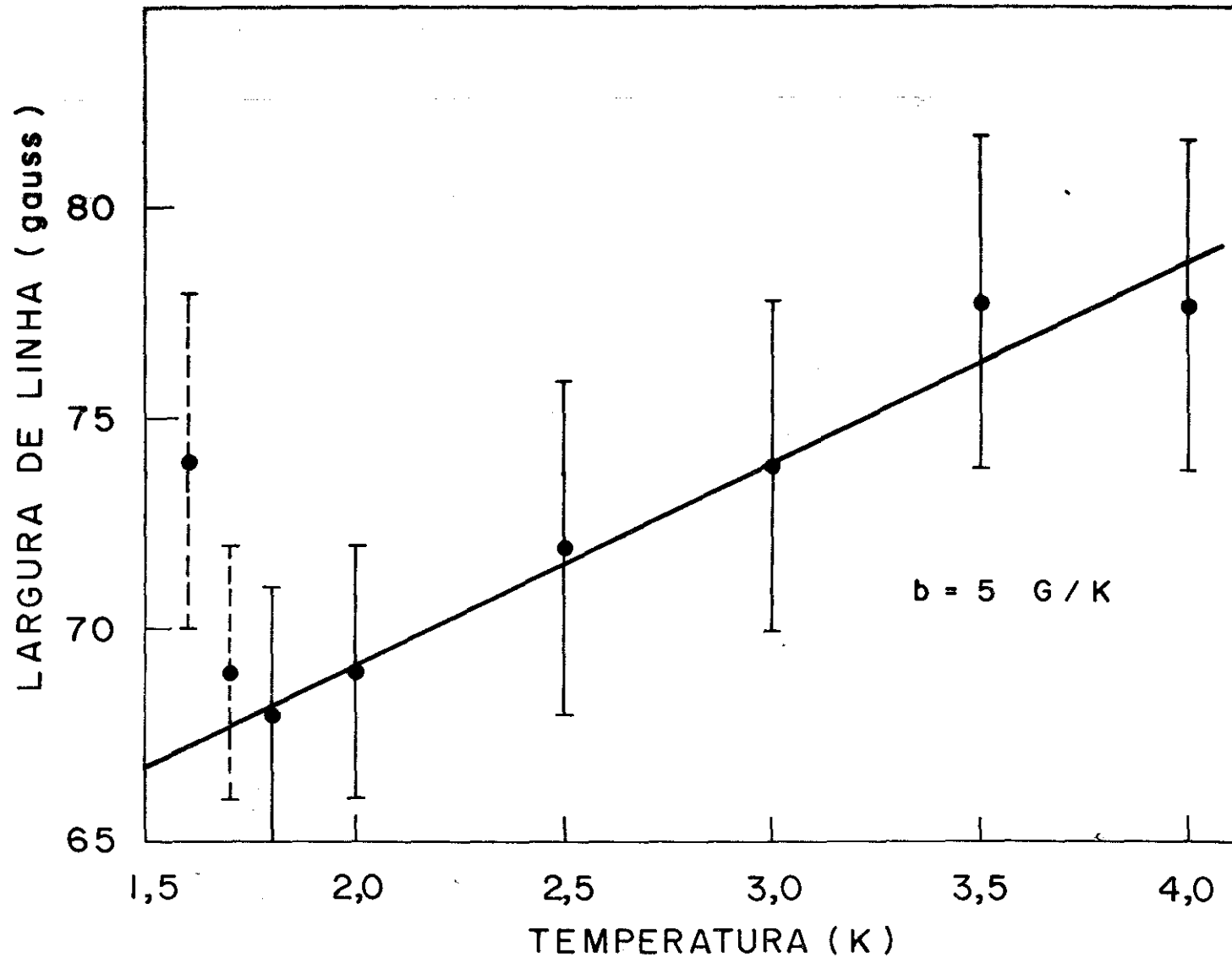


Fig. II 9 - Largura de linha em função da temperatura para filme de Ce:Er com capa de Au, evaporado sobre substrato de quartzo.

diminui sob o efeito de pressões hidrostáticas. Considerando ainda que o coeficiente de dilatação linear do Ce é bastante pequeno, estimamos que a deformação sofrida pelo Ce sobre substratos de NaCl é bem maior que a deformação devida aos substratos de quartzo e, em consequência, podemos esperar que a razão de Korringa para filmes sobre substratos de quartzo seja maior que o valor encontrado para filmes sobre NaCl.

O substrato de Ce consiste numa lâmina delgada de Ce metálico sobre a qual é evaporada a liga de Ce:Er. Neste caso não há efeito de pressão hidrostática induzida e deveríamos observar para a razão de Korringa um valor muito próximo àqueles encontrados no pó da liga diluída. No entanto, medimos $b \sim 8 \text{ G/K}$, comparável ao valor obtido em filmes sobre substratos de quartzo. Acreditamos que este resultado se deva à formação de óxido na superfície da lâmina durante o tempo em que esta fica exposta ao ar, além do fato de que sua geometria e suas dimensões não permitem uma limpeza muito eficaz.

Concluindo, acreditamos que os resultados obtidos em filmes finos de Ce:Er confirmam a influência de contribuição dos elétrons 4f do Ce na densidade de estados ao nível de Fermi nos espectros de RPE de impurezas magnéticas de terras-raras diluídas em compostos de Ce que apresentam o efeito de valência intermediária. O aspecto relevante no estudo de filmes finos consiste em trabalharmos com uma mesma matriz, isto é, podemos afirmar que o efeito observado na razão de Korringa em função da pressão hidrostática é devido unicamente à variação em $n_{4f}(E_F)$ uma vez que J , o parâmetro de acoplamento de troca, e $n_{s,d}(E_F)$, a contribuição na densidade de estados devida aos elétrons s e d, podem ser considerados constantes em primeira aproximação. Desta forma, acreditamos que a variação na razão de Korringa ao compararmos o composto de V.I. com o composto de referência é devida a dois

fatores; os diferentes valores de $n_{s,d}$ e J para os dois compostos e a variação em $n(E_F)$ devida aos elétrons 4f do Ce, isto é, ao efeito de V.I.. Os resultados obtidos para $CePd_3$, $CeBe_{13}$ e αCe (ver tabela I3-1) indicam que a estrutura de bandas e ou o parâmetro de acoplamento de troca nestes compostos é bem diferente daquela dos compostos de referência, respectivamente, YPd_3 , $LaBe_{14}$ e αLa enquanto que para $CeIr_2$, $CeRh_2$ e os respectivos compostos de referência $LaIr_2$ e $LaRh_2$ ocorre o inverso, isto é, o efeito de valência intermediária nos compostos de Ce predomina sobre as possíveis diferenças em J e $n_{s,d}(E_F)$.

É interessante analisar alguns resultados obtidos em $Er_x Ce_{1-x} Pd_3$ com $x = 0.01\%$. Esta amostra é particularmente interessante pois apresenta a RPE do Gd^{3+} como impureza natural do Ce. As figuras II 10 e II 11 mostram o comportamento da largura de linha em função da temperatura respectivamente para $Gd:CePd_3$ (1500 ppm) e $Er:CePd_3$ (100 ppm) e em ambos é claramente observado o desvio da linearidade na largura de linha. Considerando que o $CePd_3$ é um composto típico de valência intermediária, que o Gd^{3+} possui momento orbital $L = 0$ (estado S) e que a temperatura onde ocorre a curvatura na largura de linha coincide ($\sim 150K$) com o máximo da susceptibilidade $\sim 130K$ (Gardner e outros, 1972 - ver fig. I3-1) para $CePd_3$, somos facilmente levados a acreditar que a não linearidade em $\Delta H(T)$ se deva ao efeito de V.I.. No entanto, Gambke e outros (1978, 1979) mostram que para $T \leq 100K$ a estrutura fina de Gd contribui fortemente na largura de linha de forma que a razão de Korrington deve ser determinada na região de alta temperatura onde este efeito é minimizado o qual, por sua vez, não tem nenhuma relação com a flutuação de valência do Ce.

Os valores apresentados na tabela I3-1 para a razão de Korrington de Dy^{3+} e Er^{3+} em $CePd_3$, tal como reportam Rettori

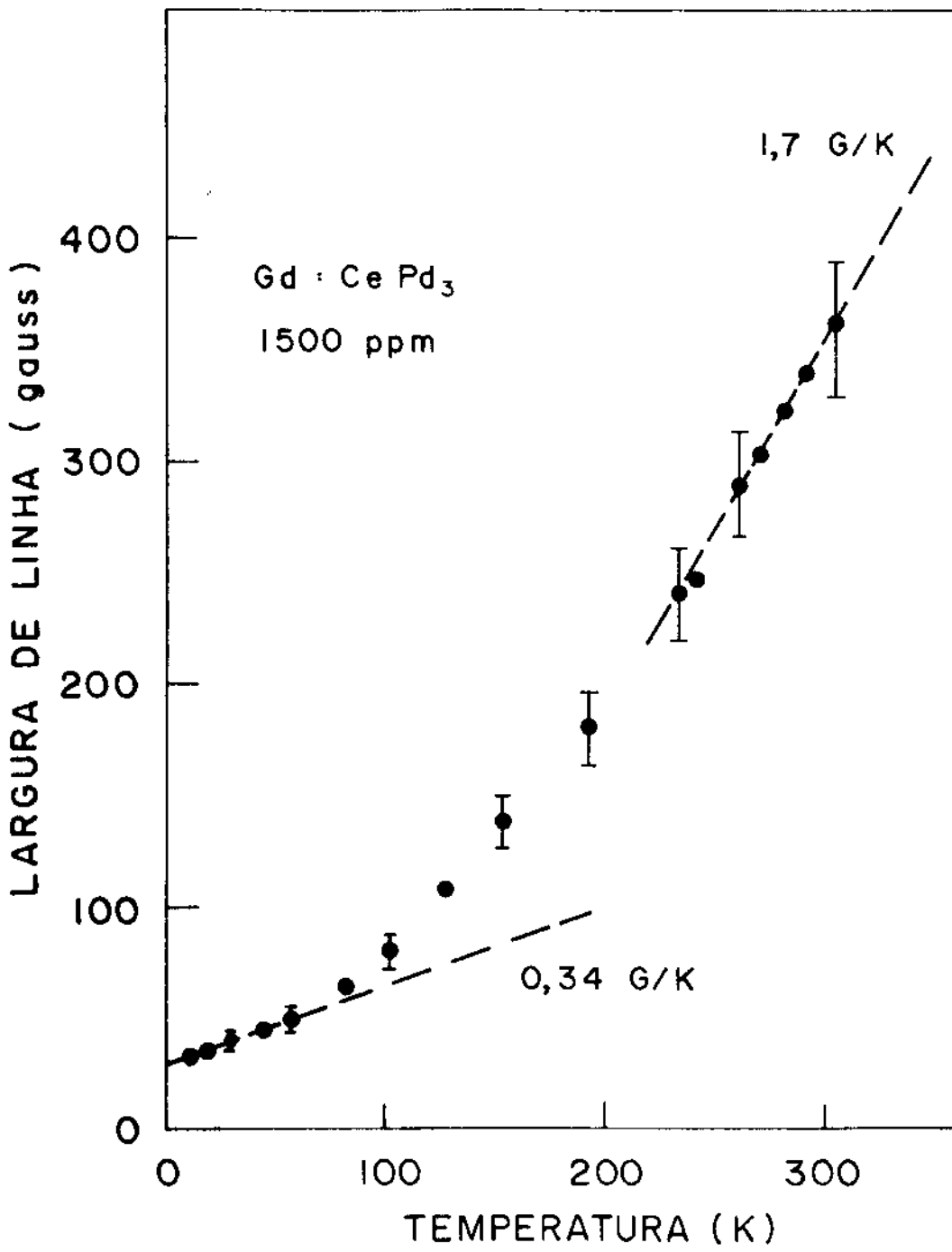


Fig. II 10 - Largura de linha em função da temperatura para Gd:CePd₃ (1500 ppm).

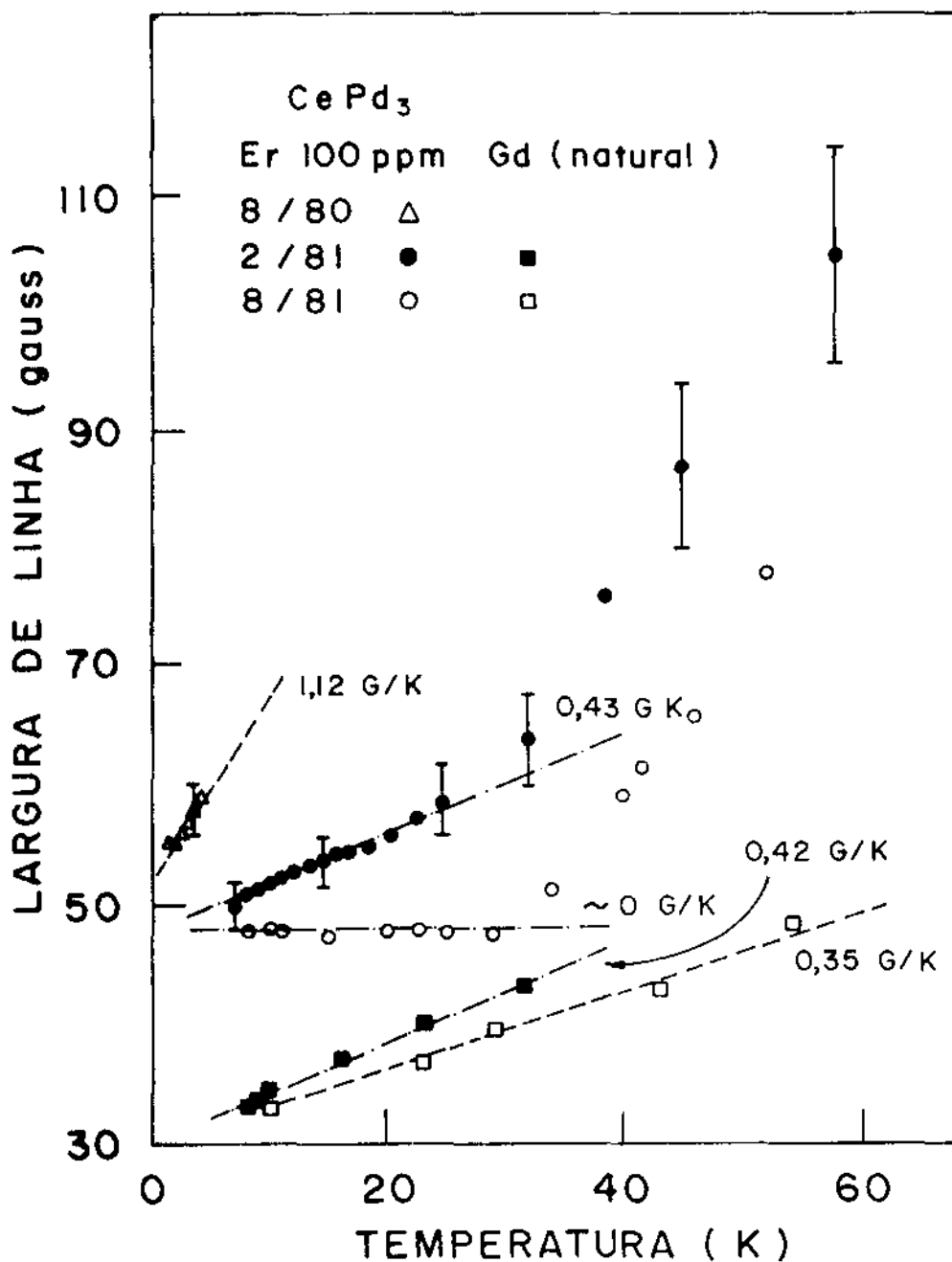


Fig. II 11 - Largura de linha do Er^{+3} (100 ppm) e Gd^{+3} , como impureza natural do Ce, em CePd_3 em função da temperatura, medida em intervalos de seis meses.

e outros (1982) são corrigidos com relação à relaxação devida ao acoplamento entre o Γ_7 excitado e o $\Gamma_8^{(1)}$ fundamental para o Dy^{3+} e entre o $\Gamma_8^{(1)}$ excitado e o Γ_7 fundamental para o Er^{3+} , via elétrons de condução. Assumindo que $(J_n(E_F))^2$ é constante para Gd, Dy e Er em $CePd_3$, calculamos a relação entre as razões de Korringa destes íons

$$\frac{b(Dy)}{b(Er)} = 2.5 \quad e \quad \frac{b(Gd)}{b(Er)} = 2.6 \quad (II4-1)$$

sendo que com os valores da tabela I3-1 obtemos

$$\frac{b(Dy)}{b(Er)} = 2.6 \pm 1.6 \quad e \quad \frac{b(Gd)}{b(Er)} = 2.8 \pm 1.2 \quad (II4-1)$$

Desta forma, acreditamos que os resultados obtidos por RPE em $CePd_3$ com impurezas magnéticas de terras-raras (Er, Gd, Dy, Yb) são interpretados da mesma forma que para um composto normal, e os efeitos da flutuação de valência do Ce neste composto não são observados nos espectros de RPE. Contudo, resultados recentes de $Er:CePd_3$ (100 ppm) são dignos de menção. Observamos que o alargamento térmico, incluindo a relaxação via estado excitado, variou desde 1.2 até 0,6 G/K em função do tempo decorrido entre as medidas e do tratamento térmico sofrido pela amostra. A **fig. II 11** mostra o comportamento da largura de linha em função da temperatura para a mesma amostra onde as cruces representam as medidas obtidas logo após a fusão da amostra, os círculos cheios, as medidas obtidas 6 meses depois, os círculos abertos, as medidas obtidas outros 6 meses depois e os quadrados, as medidas para o Gd como impureza natural. Acreditamos que o tempo decorrido entre as medidas seja equivalente a um tratamento térmico lento em temperatura ambiente cujo efeito seria o

de remover as tensões internas da amostra. Neste caso a relaxação via o Γ_8 excitado, aproximadamente 7K acima do Γ_7 fundamental, diminui e na região de baixa temperatura, $T < 30K$, obtemos a razão de Korríngia $f \sim 0,6$ G/K. A segunda etapa do tratamento térmico reduz ainda mais as tensões internas provocando um deslocamento do nível 4f do Ce com relação ao nível de Fermi, e conseqüentemente uma redução em $n(E_F)$, ocasionando portanto a diminuição na razão de Korríngia $b \sim 0$. O mesmo efeito não é observado na razão de Korríngia do Gd em baixa temperatura devido ao efeito da estrutura fina.

Resumidamente, as conclusões a que pudemos chegar são que:

- os resultados de RPE em filmes finos de Ce:Er confirmam a contribuição dos elétrons 4f do Ce na densidade de estados ao nível de Fermi.
- os resultados da RPE do Nd e Gd em $CeIr_2$ e $CeRh_2$ podem ser explicados em função do aumento em $n(E_F)$ nos compostos de V.I. quando comparados com os compostos similares normais.
- a redução na razão de Korríngia para Er, Gd e Dy em $CePd_3$ comparativamente a YPd_3 é decorrente da não similaridade destes compostos e os resultados de RPE em $CePd_3:TR$ (TR = terra-rara) são interpretados da mesma forma que para um composto que não apresenta o efeito de flutuação de valência.

| SUBSTRATO | TD °C | ESPESSURA (Å) | RAZÃO (Å/s) | g_0 | Δg | $\langle \Delta H \rangle$ (G) | CONCENTRAÇÃO DA LIGA-at % | $\Delta H/T$ (G/K) |
|-----------|----------|------------------|----------------|-----------|------------|-----------------------------------|------------------------------|--------------------|
| QUARTZO | AMB | 9.900 | 660 | 6.66± .1 | | 250 | 0.3 | |
| | -170 | 9.900 | 660 | 6.69±0.04 | -0.06 | 250 | 0.3 | |
| | AMB | 6.700 | 370 | 6.74±0.04 | -0.11 | 150 | 0.3 | |
| | AMB | 2.700 | 180 | 6.72±0.03 | -0.11 | 100 | 0.3 | |
| | -170 | 4.950 | 495 | 6.70±0.1 | | 150 | 0.3 | |
| | AMB | 13.500 | 450 | 6.70±0.04 | | 70 | 1.3 | |
| | -170 | | | 6.71±0.04 | | 70 | 1.3 | |
| | -170 | 2.700 | 100 | 6.73±0.03 | | 60 | 1.3 | |
| | AMB | 3.600 | 120 | 6.72±0.03 | -0.05 | 71 | 1.3 | 5±3 |
| AMB* | 9.000 | 300 | 6.69±0.1 | | 59 | 1.3 | 5±3 | |
| NaCl | AMB | 9.000 | 375 | 6.7 ±0.1 | | 200 | 0.3 | |
| | AMB* | 6.700 | 250 | 6.70±0.05 | | 80 | 1.3 | 0 |
| | AMB* | 3.600 | 130 | 6.74±0.05 | | 80 | 1.3 | |
| Ce | AMB | 3.600 | 120 | 6.74±0.02 | | 47 | 1.3 | 8±5 |
| | AMB | 2.700 | 130 | 6.74±0.02 | | 70 | 1.3 | |
| Ligas | - | - | - | 6.70±0.07 | - | 119 | 0.5 | 16±4 |
| diluídas | - | - | - | 6.68±0.07 | - | 120 | 1.3 | 20±5 |
| de Ce:Er | ** | - | - | 6.77±0.10 | - | 160 | 0.05-1 | 13±3 |

TABELA II-3 - Resultados de RPE em filmes finos de Ce:Er e na liga diluída. Para as amostras em que medimos a razão de Korringa o valor na coluna $\langle \Delta H \rangle$ é o valor da largura de linha residual. O * indica filmes recobertos com aproximadamente 2.000 Å de Au.

** Rettori e outros (1978).

III.1 - Introdução

Este capítulo se dedica à descrição dos equipamentos utilizados neste estudo e à discussão de algumas medidas auxiliares, tais como Raios X. Restringiremos a descrição àqueles equipamentos desenvolvidos em nosso laboratório visando à realização deste trabalho, procurando detalhá-la ao máximo a fim de facilitar a eventuais interessados à reprodução dos mesmos.

O desenvolvimento de equipamentos específicos como os descritos neste capítulo tem sido considerado, algumas vezes, como sendo de pouca importância. No entanto, a física experimental depende em quase a sua totalidade de equipamentos como estas, cujo desenvolvimento, mesmo a níveis abaixo do desejado, corresponde a um ganho tecnológico importante e contribui efetivamente no sentido de minimizar importações.

Este aspecto se torna muito importante ao se elaborar um programa de pesquisa que, via de regra, é feito em função do equipamento disponível. No entanto, se dispomos dos conhecimentos básicos necessários à construção de alguns equipamentos não muito sofisticados, as limitações de um programa de pesquisa poderão ser substancialmente minimizadas. O Grupo de Ressonância Magnética da UNICAMP tem adotado a política de desenvolver e aprimorar equipamentos de tal forma que atualmente conta com a possibilidade de fazer experimentos de susceptibilidade AC de 0,5 a 300°K, magnetização em função de campo e temperatura entre 4,2 e 400°K (SQUID), NMR pulsado entre 4.2 e 300°K,

EPR banda X de 0,5 a 300⁰K, EPR banda Q de 4,2 a 300⁰K entre outros ainda em desenvolvimento.

Esta infra-estrutura tem sido desenvolvida gradualmente desde a formação do Grupo de Ressonância Magnética em 1975 e tem contado com a participação de seus atuais integrantes.

III.2 - Sistema de Variação de Temperatura de Uso Múltiplo

Este equipamento foi projetado para a obtenção⁷ de temperaturas no intervalo de 0.5 a 200^oK. O sistema pode operar com He⁴ como gás de intercâmbio, na faixa de 1.5 a 200^oK, ou com He³ na faixa contínua de 0.5 a 200^oK. O sistema é composto de duas partes, uma montada em rack e a outra, uma sonda para He³ específica para cada tipo de experimento, montada em um criostato de He⁴.

A parte montada em rack foi construída de forma a permitir o acoplamento com qualquer sonda de He³ através de um flexível. O Laboratório conta com um sistema para medidas de susceptibilidade AC, desenvolvido por Roberto Stein que o descreve em sua tese de Mestrado (Stein 1981) e um sistema para medidas de RPE, que passamos a descrever. No rack estão acomodados os dois cilindros de He³, a bomba mecânica e os manômetros de pressão para He³. A figura III.1 mostra o esquema da montagem no rack. Todas as válvulas utilizadas neste sistema são para alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ torr) da Veeco. Todas as soldas, com exceção daquela do tubo de 1/4" com a flange de saída, são de liga de prata. Nesta última, é utilizada a solda branca com ponto de fusão bem inferior à anterior. Os manômetros (J) são da Wallace e Tiernan e medem a pressão de vapor do He³ nas faixas de 0 a 20 e 0 a 100 mm Hg, e são calibrados em temperaturas (^oK). A válvula V7 protege os manômetros quando se purga o sistema com gás nitrogênio. A entrada isolada pela válvula V6 é utilizada para purgar o sistema e fazer vácuo de limpeza ($\sim 10^{-5}$ a 10^{-6} torr).

Os cilindros de He³ (E) com válvulas de isolamento V5 são conectados em paralelo através das válvulas V4, que possibilitam o uso simultâneo ou individual dos cilindros de He³. Os mano-vacuômetros (D) monitoram a recuperação do He³ e também

fornecem uma estimativa do tempo disponível com He^3 líquido na sonda. Ao entrar ou sair dos cilindros, o He^3 passa pelo filtro (C) onde é forçado a se chocar com superfícies a 77°K . Desta forma, as moléculas pesadas tais como água, nitrogênio ou vapor de óleo, condensam-se nas paredes do filtro. Através de V3, o gás da parte posterior da bomba (A) ou dos cilindros (E) é levado para a sonda.

A recuperação ou bombeamento do He^3 é feito através das válvulas V1 de 1/2" e 1", possibilitando diferentes velocidades de bombeamento. A bomba mecânica (A) é da Leybold-Heraeus D30A, selada para He e foi escolhida por apresentar baixo nível de ruído, vibrações mínimas, alto vácuo final ($> 10^{-3}$ torr) e montagem compacta. Ao sair da bomba, o gás passa pelo pré-filtro de óleo (B) e através de V2 é levado ao filtro refrigerado (C).

A conexão entre rack e sonda é feita através do flexível esquematizado na fig. III.2.

A sonda e a vareta porta-amostra, esquematizadas na fig. III.3, foram projetadas para experimentos de RPE em banda X, com cavidade cilíndrica para amostras grandes, modo TM_{10n} , da VARIAN. A sonda consiste em um tubo comprido de $\varnothing 1"$, sendo a metade superior de aço inox e a inferior de cobre, soldado a um criostato de He^3 de quartzo. O cobre é utilizado para proporcionar um bom contato térmico entre o He^4 a $1,5^\circ\text{K}$ e He^3 gás no interior da sonda. O aço inox tem a função de isolar termicamente a parte inferior da sonda, que está em baixa temperatura, da extremidade superior à temperatura ambiente. Um tubo $\varnothing 1/8"$ de inox (B) permite a leitura da pressão de vapor do He^3 logo acima da junção vidro-metal (D).

O criostato de He^3 (E) é de quartzo com vácuo permanente e é espelhado com prata somente no seu diâmetro maior.

sendo que a extremidade inferior deve ser transparente para os experimentos de RPE.

A vareta porta-amostra é constituída por um tubo \varnothing 1/4" de aço inox e um "dedo frio" de cobre (J). Pelo interior do tubo de inox passam os fios de conexão elétrica, soldados na parte superior da vareta a um conector Amphenol (G). Através do adaptador de latão (H), os fios são levados para o exterior do tubo e a seguir são enrolados em torno do isolador de fenolite (I) e colados com verniz GE 7031 para baixas temperaturas. A fixação do dedo frio (J) no isolador (I), do isolador (I) no adaptador de latão (H), e deste último no tubo de inox, é feita com araldite normal. Um termopar Au:Fe (0,03%) x cromel, soldado diretamente no conector (G), é fixo com verniz logo acima do tubo de amostra (L). Na parte superior do dedo frio é enrolado um aquecedor de Manganin (K) ($\sim 100 \Omega$) com fio duplo e colado com verniz.

A amostra, em pó ou limalha, é colocada em um tubo de quartzo (\varnothing ext 4 mm) e diluída em parafina pura. Com a parafina ainda líquida, inserimos o suporte do tubo de amostra (M) no tubo de quartzo. Esta operação é delicada, uma vez que é necessário diluir a amostra por toda a extensão do tubo evitando, ao mesmo tempo, a formação de bolhas na parafina e o seu extravazamento para fora do tubo de quartzo.

A sonda, juntamente com a vareta porta-amostra, é então inserida em um criostato para He⁴, esquematizado na fig. III-4. Este criostato foi construído em colaboração com o Prof. Ney de Oliveira da USP e tem sido descrito em outros trabalhos. (Gandra 1978, Stein 1981)

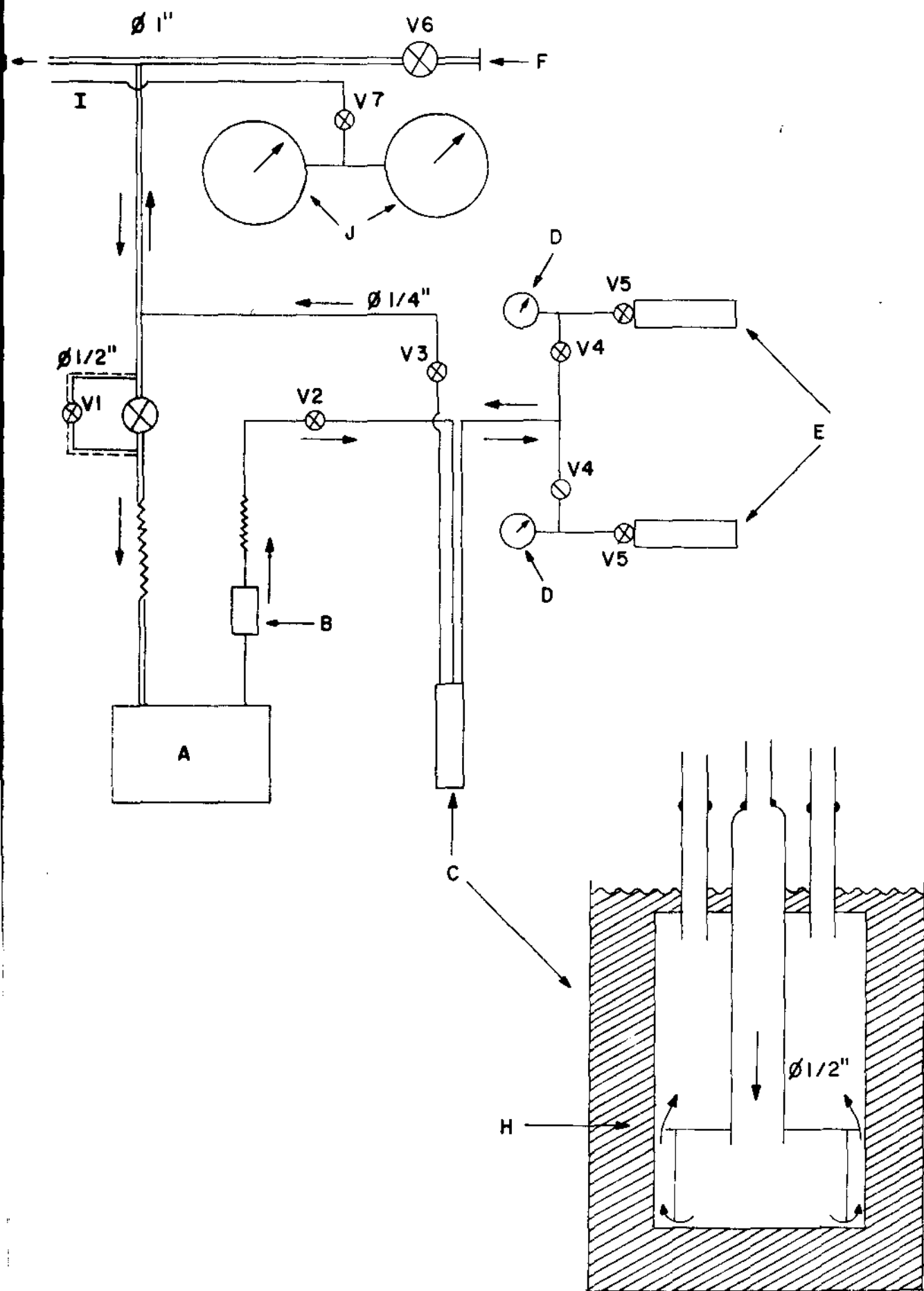


Fig. III 1 - Esquema de montagem do sistema de He^3 montado em rack

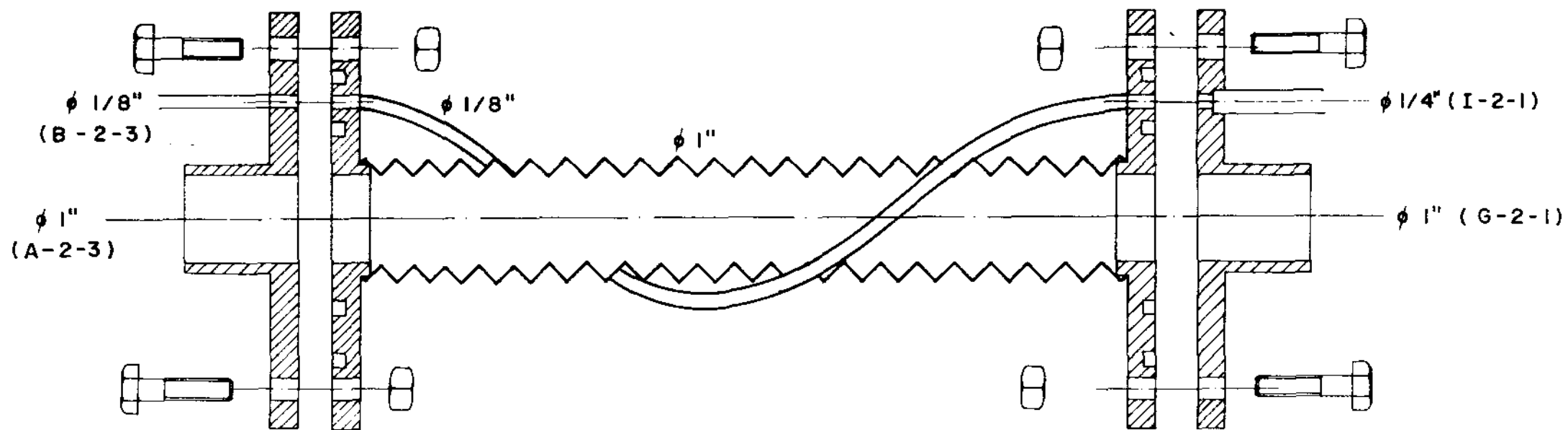


Fig. III 2 - Flexível de acoplamento Rack-Sonda do Sistema de He³

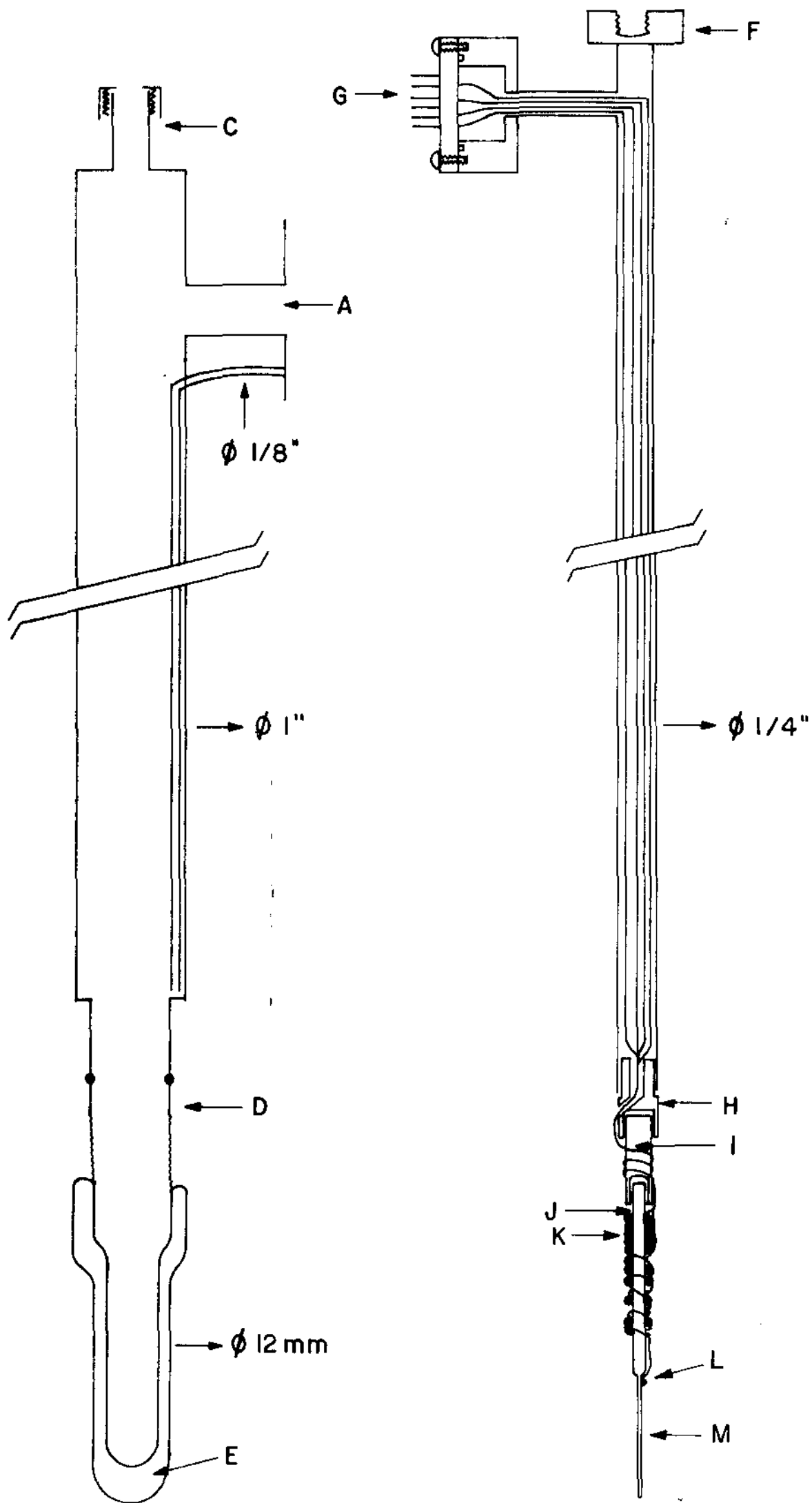


Fig. III 3 - Esquema da sonda de He³ e vareta porta-amostra

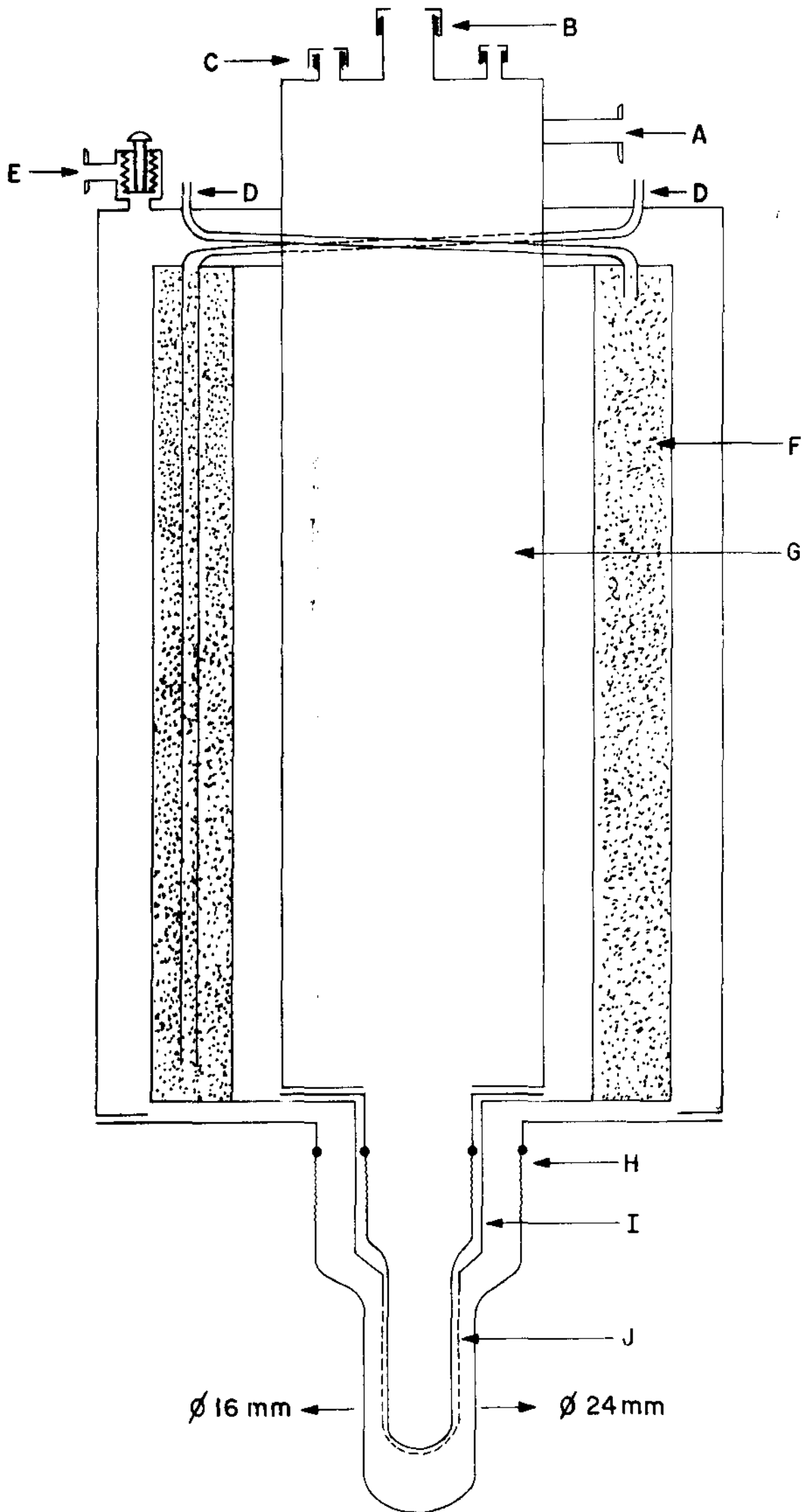


Fig. III 4 - Esquema do criostato de He⁴

FIGURA III-1

- A - Bomba mecânica com motor acoplado Leybold-Heraeus mod. D30A
- B - Pré-filtro de óleo
- C - Filtro refrigerado com nitrogênio líquido (em detalhe)
- D - Mano-vacuômetros não compensados barometricamente
- E - Cilindros de He³ contendo 6 litros a 720 mm Hg cada
- F - Conexão para bomba difusora para limpeza do sistema
- G - Conexão com a sonda
- H - Garrafa térmica com nitrogênio líquido
- I - Conexão para os manômetros de He³ - Wallace-Tiernan
- J - Manômetros de He³ com faixa de pressão de 0 a 20 e 0 a 100 mmHg

FIGURA III-3

- A - Flange de conexão com o rack
- B - Tubo de inox de Ø 1/8" para medida de pressão de vapor de He³
- C - Adaptador para a vareta porta-amostra
- D - Junção Kovar-quartzo
- E - Dewar de He³ com vácuo de isolamento permanente
- F - Adaptador para transferidor para medidas angulares
- G - Conector para termopar e aquecedor
- H - Adaptador de latão
- I - Isolador térmico de fenolite
- J - Dedo frio de cobre
- K - Aquecedor de manganin de fio duplo
- L - Termopar Au:Fe 0.03% - cromel
- M - Suporte do tubo de amostra

FIGURA III-4

- A - Recuperação e bombeamento de He⁴
- B - Adaptador para a sonda de He³
- C - Entrada para linha de transferência de He líquido
- D - Entrada e saída do reservatório de nitrogênio líquido
- E - Vácuo de isolamento
- F - Nitrogênio líquido
- G - Reservatório de He⁴
- H - Junção Kovar-quartzo (graded seal)
- I - Shield de cobre até o pescoço da cavidade
- J - Depósito de teflon sobre o dewar de He⁴

III.2.1 - Utilização e Dados Técnicos do Sistema de He³

Antes de transferir He líquido no criostato de He⁴, é conveniente adotar um pré-resfriamento da sonda de He³, utilizando nitrogênio como gás de intercâmbio. A temperatura é lida diretamente em graus Kelvin num equipamento DORIC com junção elétrica interna. Ao atingir 180°K, o sistema de He³ é novamente limpo com bomba difusora ($\sim 10^{-5}$ a 10^{-6} torr) e então transfere-se He líquido no criostato de He⁴. Com o nível de He⁴ em torno de 50%, transferimos para a sonda de He³ o gás contido na parte posterior da bomba mecânica (A - fig. III.1) e nos filtros (B,C - fig. III.1). A seguir, o He³ é lentamente transferido dos cilindros (E - fig. III.1). Toda esta etapa deve ser concluída durante a transferência de He⁴, uma vez que o He³ entra na sonda à temperatura ambiente, liberando grande quantidade de calor que provoca uma evaporação acentuada do He⁴. Uma vez completado o nível de He⁴, este último é bombeado até 1,5°K. Ao se liquefazer o He³, o manômetro (J - fig. III.1) de 100 mm deverá indicar exatamente 1,5°K na sonda de He³.

O tempo de duração do He³ líquido e a estabilidade de temperatura acima de 1,5°K, estão relacionados com o vácuo de isolamento do criostato de He³ (E - fig. III.3). Um bom vácuo de isolamento permite um tempo de medida em 0,5 ou 0,6°K entre 30 minutos e uma hora, porém, com má estabilidade na região de alta temperatura. O inverso também é válido, ou seja, com vácuo de isolamento inferior obtêm-se em torno de 15 min a 0,6°K e boa estabilidade em alta temperatura. Pode-se alterar o vácuo de isolamento colocando a sonda de He³ em atmosfera externa de He⁴ ou em vácuo, em temperatura ambiente, usando a propriedade de que o quartzo é poroso para He⁴ em alta temperatura. (> 100°K)

Temperaturas entre 1,5 e 15°K podem ser obtidas com

pressão residual de He^3 , manômetro (J - fig. III.1) de 20 mm em torno de $0,8^\circ\text{K}$, e He^4 a $1,5^\circ\text{K}$. Uma fonte (0-30) Volts CC estabilizada e de ajuste fino, alimenta o aquecedor de Manganin (K - fig. III.3). Temperaturas acima de 15°K são obtidas com He^4 a $4,2^\circ\text{K}$, ajustando a pressão residual de He^3 de acordo com a temperatura desejada, ou seja, para a região de 100°K , será necessária maior pressão de He^3 do que aquela para a região de 15°K .

O teste de linearidade do sistema foi feito utilizando-se a ressonância do Gd como impureza natural do Os em CeOs_2 . Este sistema apresenta uma baixa razão de Korringa de modo a permitir a observação da ressonância do Gd^{3+} em alta temperatura ($\sim 80^\circ\text{K}$) (Barberis, 1980). Na fig. III.5 graficamos a largura de linha em função da temperatura e a linha contínua é obtida do ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos pontos experimentais com a expressão

$$\Delta H = \Delta H_0 + bT \quad (\text{III-1})$$

obtendo $\Delta H_0 = 16 \pm 1$ Gauss e $b = 0,33 \pm 0,03$ Gauss/ $^\circ\text{K}$. Desta forma, concluímos que o sistema de He^3 apresenta boa linearidade e estabilidade em função da temperatura. Na fig. III.6 apresentamos um exemplo do desvio da linearidade devido ao efeito do campo cristalino na ressonância do Nd^{3+} em CeOs_2 como impureza natural e 0.04% de concentração. (Barberis, 1980)

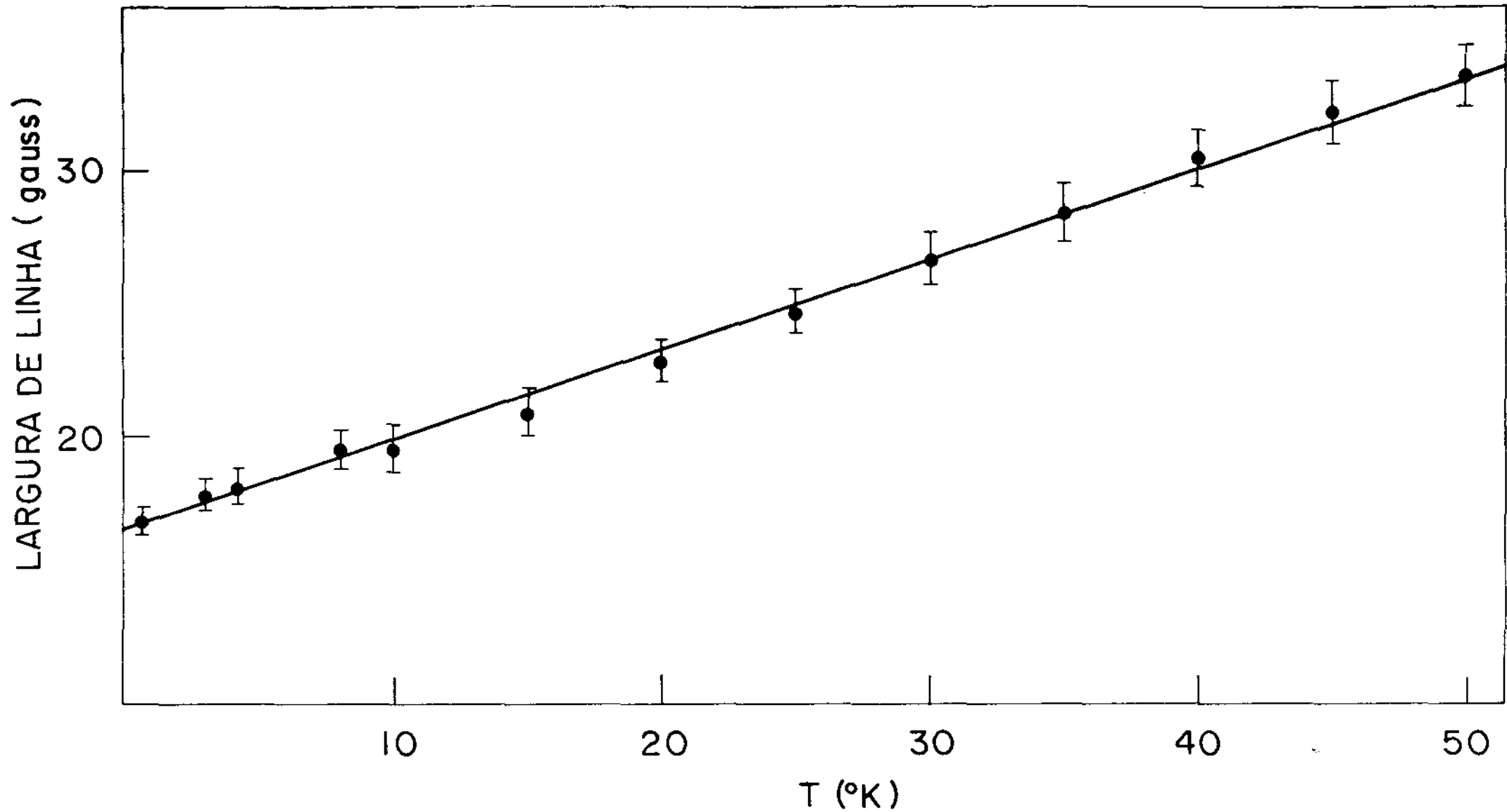


Fig. III 5 - Teste da calibração da temperatura do sistema de He^3 por meio da medida de largura de linha do espectro de RPE do Gd^{+3} em CeOs_2

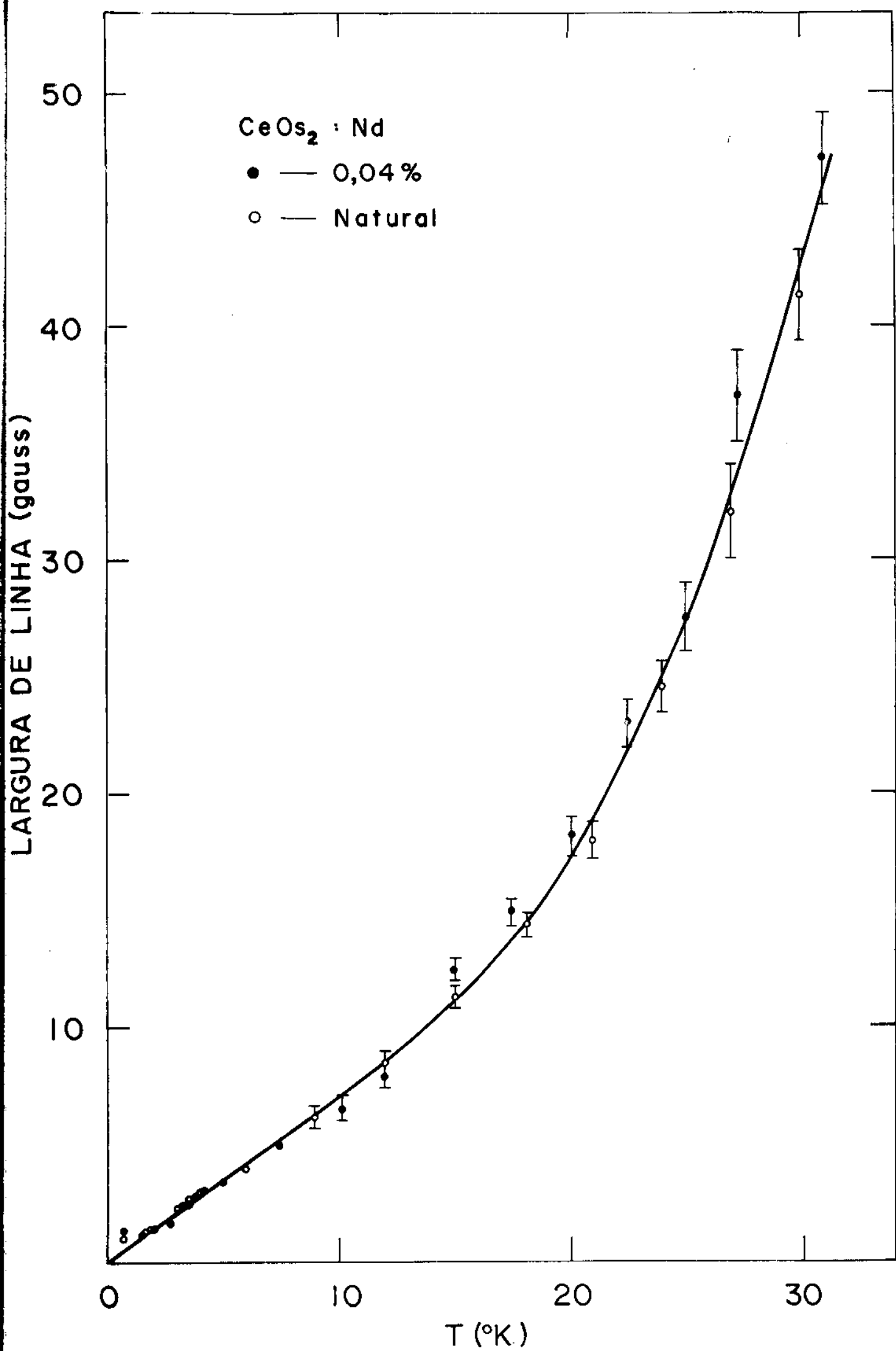


Fig. III 6 - Desvio da linearidade na largura de linha do espectro de Nd^{+3} em $CeOs_2$ devido a efeito de campo

III.3 - Sistema de Evaporação de Alto Vácuo

Foi projetado e construído um sistema de evaporação para filmes finos. Inicialmente, o sistema contava somente com um bote de tungstênio, mas com o decorrer do tempo, foi sendo modificado e conta atualmente com dois botes de tungstênio, um "elétron-beam", suporte de substrato para baixa temperatura (77°K) e suporte de substrato de Nióbio para alta temperatura com aquecedor de tungstênio ($T < 1200^{\circ}\text{C}$). As três fontes de evaporação são operadas independentemente, possibilitando a utilização das técnicas de co-evaporação ou evaporação a partir da liga.

O "elétron-beam" e respectiva fonte de alimentação são comerciais (VARIAN), e fornece até 2 KW a 4 KVolt c.c. O aquecedor de substrato e os botes de tungstênio são alimentados pelas fontes esquematizados na fig. III-7. Para a fonte do aquecedor, foi utilizada uma bateria 12V, 50 Ah como fonte de potência objetivando uma melhor estabilidade na temperatura. É possível, no entanto, utilizar a mesma fonte dos botes de tungstênio ou até mesmo um Variac ligado diretamente no aquecedor, uma vez que a corrente necessária para a obtenção de 1100°C no corpo do suporte do substrato não ultrapassa 10 Ampères. A corrente máxima é determinada pela temperatura de fusão do fio do aquecedor, em função da sua espessura.

As fontes para os botes de tungstênio são de alta potência e devem fornecer em torno de 200A por um período de 1 minuto. Para tanto, foi utilizado um transformador de 110 para 15 Volts e 2 KW de potência, controlado por um variac. Os cabos de alimentação dos botes são aqueles utilizados em baterias de caminhão, adequados para alta corrente além de serem flexíveis.

Na fig. III-8 está esquematizado o suporte de substrato para alta temperatura que, obviamente, pode ser usado em

temperatura ambiente. O corpo é de Nióbio (C) para suportar alta temperatura e o aquecedor é de tungstênio (H), fio Ø 0.2 mm, isolado por tubos de quartzo (G). A temperatura aproximada do substrato é obtida por intermédio de um termopar colocado no corpo do suporte logo acima do substrato (F). Substratos metálicos, tal como Si, com alta temperatura de deposição, devem ser isolados do suporte de Nb (D) com lâminas de quartzo, para prevenir a formação de ligas eutéticas.

O suporte de substrato para baixa temperatura é bastante simples, conforme mostra a fig. III-9, com corpo principal de cobre (B) e flange de inox (A).

Um monitor de quartzo da Balzers, calibrado em frequência, e acoplado a um registrador xt da HP, determina a espessura e razão de evaporação dos filmes.

O esquema de montagem do evaporador está na fig. III-10. O conjunto de bombeamento é composto de uma bomba mecânica EDWARDS ED330 (A), uma difusora de 6" Varian M4 (B), um "trapp" Varian de 6" (C) e válvula de isolamento Varian de 4" pneumática (D). O vácuo de limpeza é feito através de (O) e monitorado pelo medidor (I1) tipo Pirani, atingindo a pressão final de 8×10^{-3} torr. Uma vez aberta a válvula de isolamento (D) da difusora, a pressão é controlada pelo medidor (I) tipo "PENNING", colocado na parte superior da campânula. A janela (S) e o espelho (N) devidamente posicionado, permitem acompanhar a evaporação desde o início.

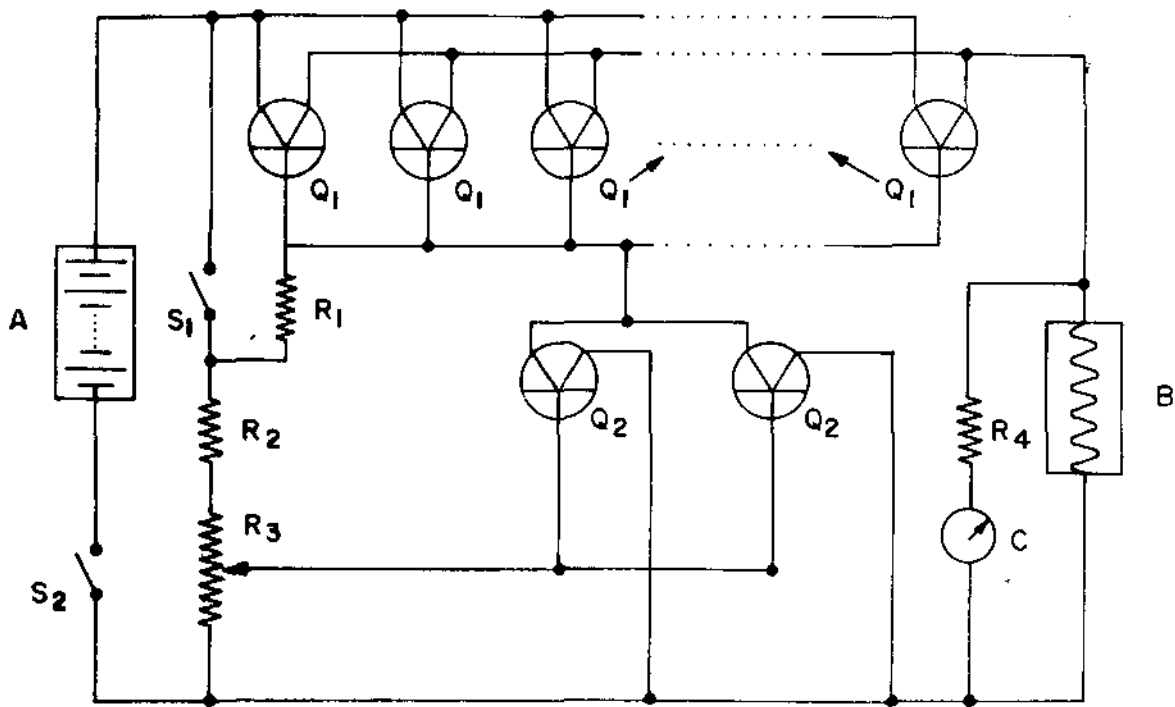


Fig. III 7-A - Esquema da fonte CC de alimentação para o aquecedor de substrato.

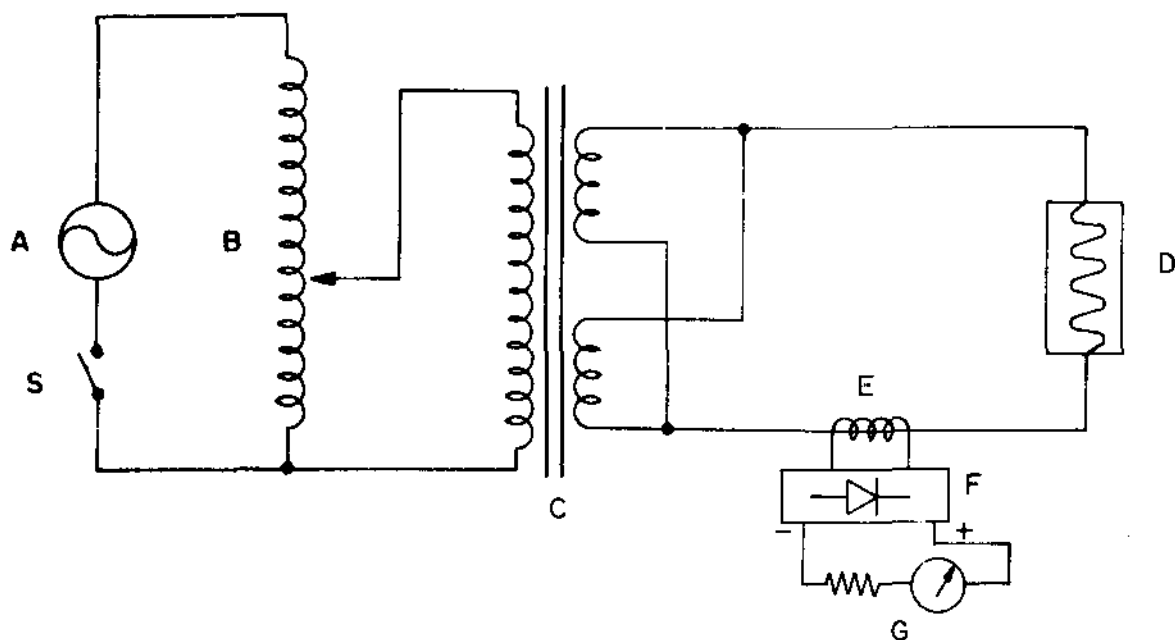


Fig III 7-B - Esquema da fonte CA 0-200 A para os Botes de Tungstênio

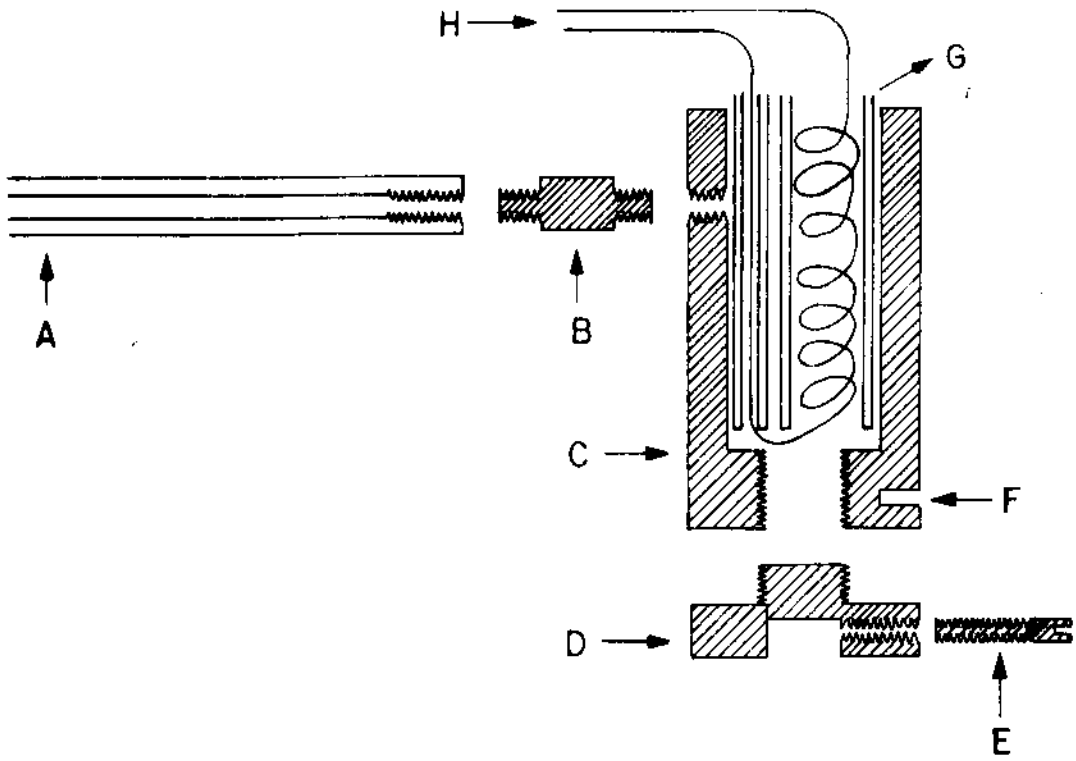


Fig. III 8 - Suporte de substrato para alta temperatura

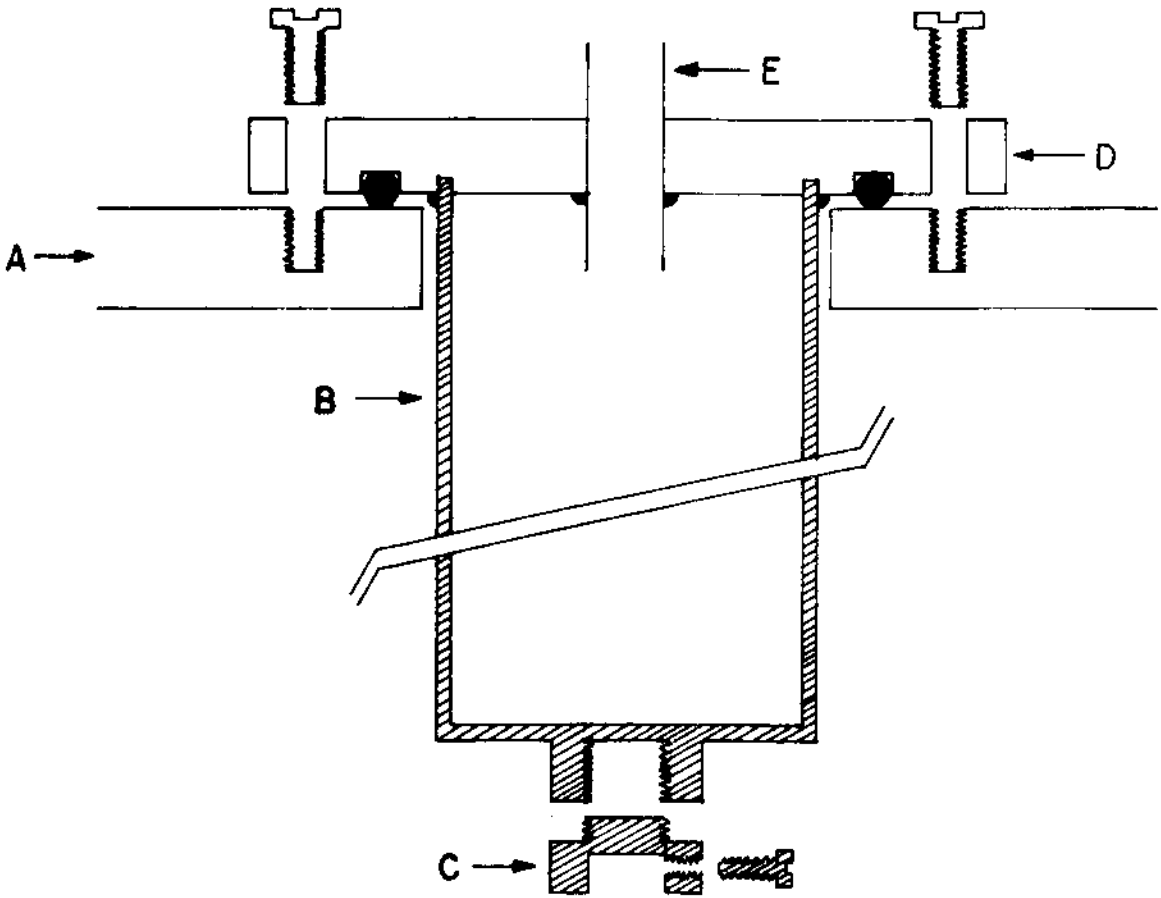


Fig. III 9 - Suporte de substrato para baixa temperatura

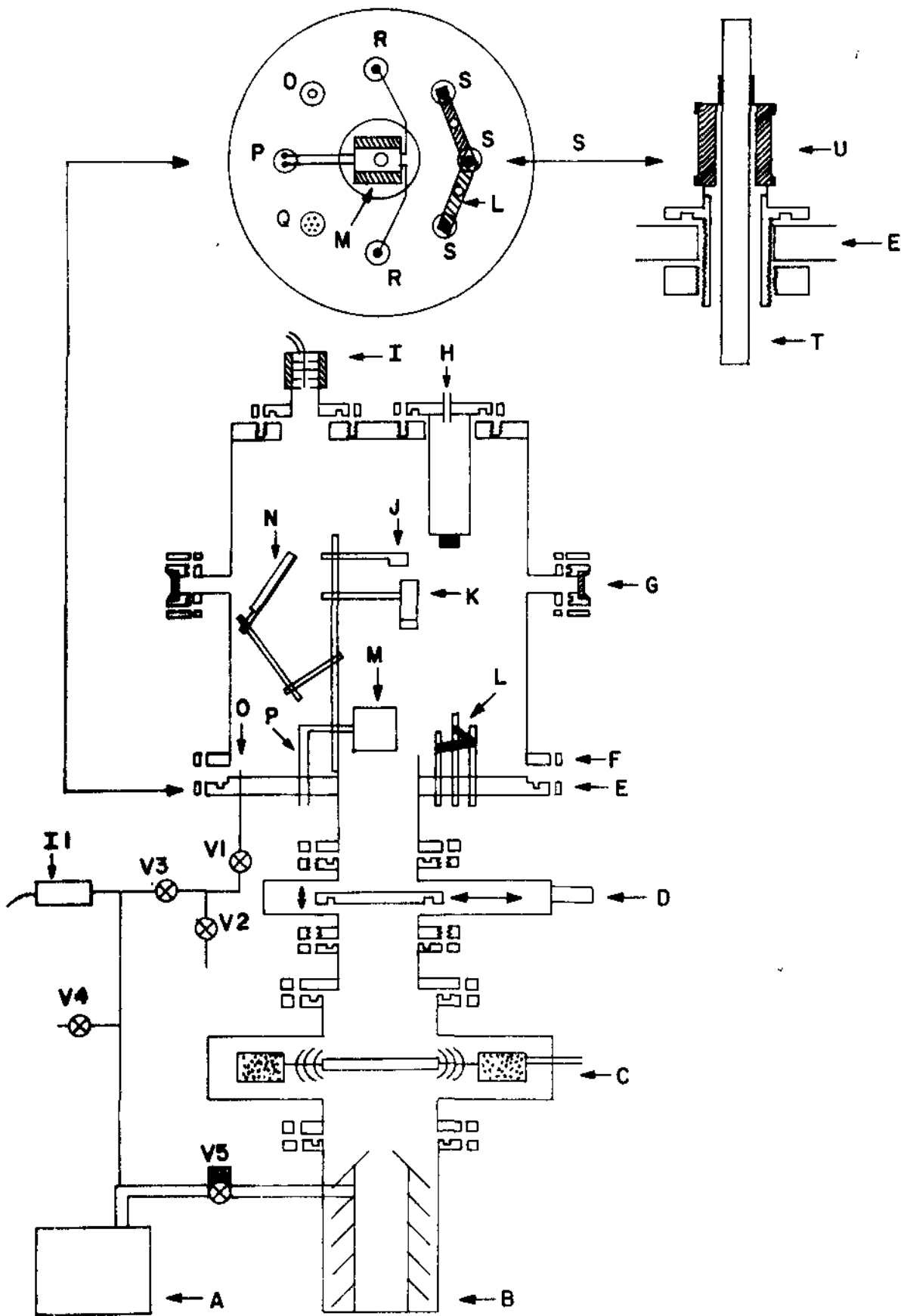


Fig. III 10 - Esquema de montagem da câmpula de evaporação

LEGENDA FIG. III-7, III-8, III-9 e III-10

FIGURA III-7A

- A - Bateria 12V, 50Ah
- B - Aquecedor de tungstênio (fio \varnothing 0.2 mm), $R \approx 2 \Omega$.
- C - μ A para 100 μ A. Junto com R4 funciona como voltímetro
- Q1- Transistor de potência MJ 802. Dez unidades ligadas em para
lelo
- Q2- Transistor 2N3055. Duas unidades em paralelo
- R1- Resistor de polarização
- R2 - Resistor de proteção
- R3- Potenciômetro de controle da tensão de saída
- S1- Interruptor liga-desliga
- S2- Chave térmica de proteção

FIGURA III-7B

- A - 110 V, 60 Hz
- B - Variac - entrada 110 V, saída 0-110 V
- C - Transformador 2 KW, 110x(15+15) Volts
- D - Bote de tungstênio ($R \approx 0,03 \Omega$ temperatura ambiente)
- E - Transformador de corrente
- F - Ponte retificadora
- G - Voltímetro composto de μ A (100 μ A f.E.) e resistor

FIGURA III-8

- A - Tubo suporte de aço inox
- B - Adaptador de nióbio (Nb)
- C - Corpo de Nb do aquecedor
- D - Suporte de Nb para substrato

- E - Parafuso de Nb para prender o substrato
- F - Alojamento para termopar
- G - Tubos de quartzo
- H - Aquecedor de tungstênio (fio Ø 0.2 mm)

FIGURA III-9

- A - Tapa superior da campânula (aço inox)
- B - Reservatório de Nitrogênio líquido (cobre)
- C - Suporte do substrato
- D - Flange de vedação de inox
- E - Respiro para Nitrogênio gás

FIGURA III-10

- A - Bomba mecânica rotativa Edwards mod. ED 330
- B - Bomba difusora Varian M4
- C - Trapp para Nitrogênio líquido Varian
- D - Válvula de isolamento 4" pneumática Varian
- E - Base da campânula
- F - Campânula de evaporação
- G - Janelas
- H - Suporte de substrato para baixa temperatura (77^oK) (Fig. 2.9)
- I - Medidor de alto vácuo de catodo frio tipo Pennine 8 da Edwards
- II - Medidor tipo Pirani para bomba mecânica
- J - Cristal de quartzo do medidor de espessura
- K - Suporte do substrato para alta temperatura (Fig. 2.8)
- L - Botes de tungstênio
- M - Elétron-beam
- N - Espelho articulado

- O - Entrada para vácuo de limpeza
- P - Passantes de água para refrigeração do elétron-beam
- Q - Conector para alto-vácuo. Conexões elétricas para: cristal de quartzo (J), termopar, aquecedor de tungstênio, lâmpada auxiliar (não indicada).
- R - Passantes de alta tensão para elétron-beam
- S - Passantes de alta corrente para alto-vácuo (em detalhes)
- T - Condutor de cobre
- U - Isolador de cerâmica
- V1 - Válvula de isolamento
- V2 - Entrada de argônio
- V3 - Válvula de isolamento da bomba mecânica
- V4 - Admissão de ar
- V5 - Válvula solenóide da difusora

III. 3.1 - Especificações Técnicas do Sistema de Evaporação

O sistema de evaporação apresenta as seguintes características:

- Pressão final, no interior da campânula com todos os acessórios e trapp com N_2 líquido $\sim 4 \times 10^{-7}$ torr
- Tempo necessário para a obtenção da pressão final após abrir o sistema com Argônio = 3 horas
- Temperatura do substrato:
 - suporte de Nb Ambiente $\leq T \leq 1100^\circ C$
 - suporte de cobre Ambiente ou $(77^\circ K) - 196^\circ C$
- Razão de evaporação com:
 - bote de tungstênio até $400 \text{ \AA}/\text{seg.}$
 - elêtron-beam até $150 \text{ \AA}/\text{seg.}$
- Potência máxima dos evaporadores:
 - elêtron-beam 2 KW a 4 K Volts c.c.
 - bote de tungstênio 6 KW pico (200 A por 1 minuto)
- Limite de temperatura nos evaporadores:
 - elêtron-beam $> 3000^\circ C$
 - bote de tungstênio $3000^\circ C$

Normalmente, o "electron-beam" é utilizado somente para evaporações de metais ou ligas metálicas que reagem com o bote de tungstênio, devido à sua baixa razão de evaporação. Em alguns casos, no entanto, pode-se utilizar uma folha de tântalo entre o material a ser evaporado e o elêtron-beam, de maneira a

diminuir a condutividade térmica entre os mesmos e, consequentemente, aumentar a razão de evaporação. As diversas fontes de evaporação podem inclusive ser utilizadas em sequência, obtendo-se assim "sanduíches" metálicos, ou então, para evaporar uma película de proteção sobre o filme fino metálico, a fim de evitar a sua oxidação.

Este sistema permite também a obtenção simultânea de dois filmes, com diferentes temperaturas de deposição, a partir da mesma evaporação, sendo que um deles pode servir como teste de qualidade da evaporação.

Finalmente, devido à alta capacidade do conjunto de bombeamento, o sistema pode evaporar até três filmes por dia, ou seis, se usados os dois suportes de substrato, em contraste com um filme por dia nos sistemas de ultra-alto-vácuo comerciais.

III.4 - Caracterização de Amostras

As amostras foram caracterizadas utilizando-se a técnica de difração de R.X. Na maioria dos casos, os filmes se caracterizam por um crescimento epitaxial, ou seja, os microcristais que compõem o filme fino se orientam de forma que uma dada direção cristalográfica, digamos a direção (100), se alinhe ao longo do eixo perpendicular à superfície do substrato, enquanto que as direções (010) e (001) estão aleatoriamente distribuídas no plano que contém a superfície do substrato. O espectro de R.X. correspondente a um filme epitaxial (100) de Alumínio está representado na fig. III-11. A tabela abaixo apresenta os valores de θ que satisfazem a lei de Bragg para radiação de tubo de Cu ($K\alpha$) ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) e as intensidades relativas ao pico mais intenso do espectro do pó de Alumínio.

| hkl | θ | I/I_1 | |
|-----|----------|---------|------------------------------|
| 111 | 19.25 | 100 | |
| 200 | 22.39 | 47 | |
| 220 | 32.6 | 22 | $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ |
| 311 | 39.16 | 24 | |
| 222 | 41.26 | 7 | |

Dizemos então que um filme é (100) quando a intensidade dos picos distintos de (n00) for desprezível comparada à intensidade do pico (100), o mesmo acontecendo para um filme (111) com relação ao pico (111). Os filmes que apresentam um espectro de pó, dado pela tabela acima no caso do alumínio, são policristalinos. Esta mesma análise é válida para filmes de ouro.

Os filmes de Ce não foram analisados, uma vez que

oxidam em muito pouco tempo. Até mesmos filmes mantidos em vácuo ou atmosfera de Argônio e outros recobertos com uma camada de ouro, apresentaram-se oxidados (ver cap. II).

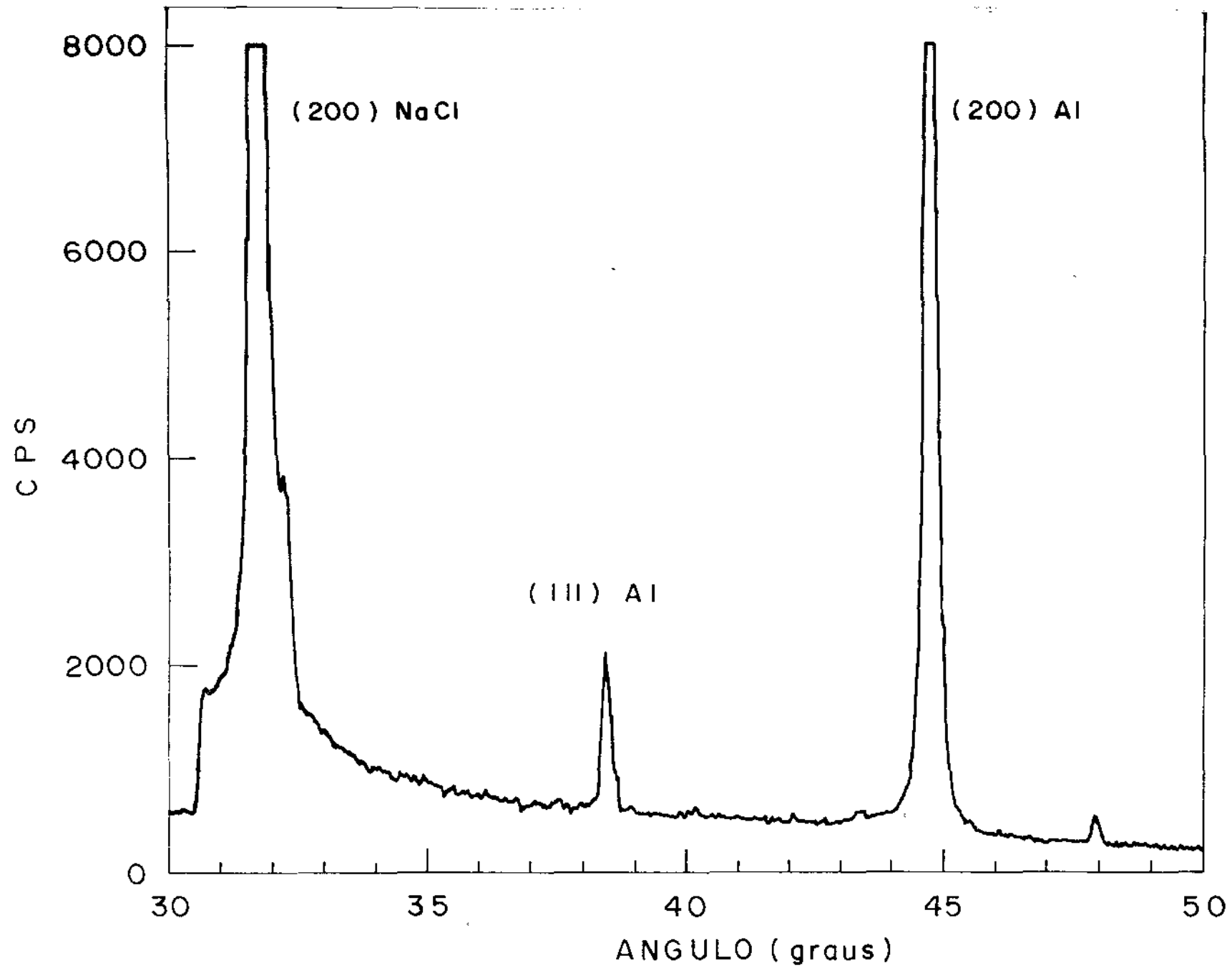


Fig. III 11 - Espectro de difração de R.X. de filme fino de Al com estrutura (100), mostrando a intensidade relativa dos picos mais intensos

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho nos permitem afirmar que a utilização de filmes finos é de grande valia no estudo de metais e ligas metálicas através da técnica de RPE. Os filmes finos apresentam a vantagem da facilidade em se obter amostras metálicas com estrutura mosaica e até mesmo monocristalina além da possibilidade de variar a pressão induzida em função da temperatura de deposição. Outra vantagem é a utilização de pequena quantidade de material, o que reduz os custos.

Estudamos os efeitos da pressão planar induzida em filmes finos de Al:Er e Al:Dy evaporados com diversas temperaturas de deposição sobre substratos de quartzo e NaCl e com diferentes espessuras. A partir da variação angular de θ em filmes com estrutura mosaica e eixo preferencial de crescimento (111) (abreviadamente chamados filmes (111)), determinamos o limite superior do parâmetro de acoplamento órbita-rede trigonal de segunda ordem para Er^{3+} e Dy^{3+} em Al. Os valores obtidos concordam em sinal e magnitude com aqueles encontrados anteriormente para os mesmos íons em Ag mas discordam do valor previsto pelo modelo de cargas pontuais. O parâmetro de acoplamento órbita-rede trigonal não pode ser determinado, uma vez que não observamos a RPE de Er ou Dy em filmes (100) de Al, embora tenha obtido filmes com esta estrutura com temperatura de deposição acima da temperatura ambiente.

O estudo dos efeitos de pressão induzida em filmes finos de Au:Yb nos possibilitou não somente a determinação dos valores limites dos parâmetros de acoplamento órbita-rede trigonal

nal e tetragonal do Yb em Au, mas também nos permitiu concluir que a técnica de RPE não é suficientemente precisa para se obter uma constatação experimental conclusiva acerca da existência do efeito Kondo nesta matriz. Nossos resultados mostram que tanto na expansão como na contração dos filmes de Au, obtidas utilizando respectivamente substratos de quartzo e NaCl, não se observam diferenças significativas, dentro do erro experimental, do valor g desta matriz sob o efeito de pressões hidrostáticas, o que nos leva à estimativa de que a temperatura Kondo seja ainda menor que o valor encontrado na literatura, ou seja, $T_K \sim 10^{-5} K$.

Os resultados obtidos por RPE em filmes finos de Ce:Er evaporados sobre substratos de quartzo e NaCl, comprovam o efeito da flutuação de valência do Ce na densidade de estados ao nível de Fermi. Alguns autores atribuem a redução na razão de Korringa de Ce:Pd₃ com impurezas magnéticas de terras-raras, quando comparada à razão de Korringa destes mesmos íons de terras-raras no composto de referência YPd₃, a uma redução local na densidade de estados no sítio da impureza magnética. Nossos resultados, no entanto, nos levam a concluir que a redução relativa na razão de Korringa em CePd₃ se deve às diferenças básicas, tais como campo cristalino e estrutura de bandas, entre este composto e o composto de referência YPd₃. Pretendemos obter filmes finos mosaicos ou até mesmo monocristalinos de CePd₃:Er e, a exemplo dos filmes de Ce:Er, observar o efeito de flutuação de valência do Ce em função da pressão hidrostática induzida sobre o filme. Pretendemos também desenvolver um estudo sistemático em função do tratamento térmico sobre CePd₃:Er.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Abragham A., Bleaney B.
"Eletron Paramagnétique Ressonance of Transition Ions"
Oxford Press - England (1970)
- 2 - Allali V., Donze P., Giovannini B., Heeger J., Peter M.,
Treykand A.
Helv. Phys. Acta 42, 614 (1965)
- 3 - Anderson P., Clogston A.
Bull. Am. Phys. Soc. 6, 124, (1961)
- 4 - Anderson P.W.
Phys. Rev. 124, 1,41(1961)
- 5 - Anderson P., Clogston A.
Bull. Am. Phys. Soc. 6, 114 (1961)
- 6 - Arbilly D., Detscher G., Grunbaum E., Orbach R., Suss J.
Phys. Rev. B 12, 5068 (1975)
- 7 - Baberschke K., Tsang E.
Phys. Rev. Lett. 45, 1512 (1980)
- 8 - Barberis G., Davidov D., Rettori C., Donoso P., Torriani I.
Gandra F.
Phys. Rev. Lett. 15, 24, 1966 (1980)
- 9 - Barberis G., Davidov D., Donoso P., Rettori C., Suassuna J.
J. Appl. Phys. 50, 2318 (1979)
- 10 - Barberis G., Davidov D., Donoso P., Rettori C., Suassuna J.,
Dokter H.
Phys. Rev. B 19, 5495 (1979)
- 11 - Barberis G., Suassuna J., Rettori C., Pelá C.,
Solid State Comm. 23, 603 (1977)

- 12 - Barnes S. E.
Advances In Physics 30, 6, 801 (1981)
- 13 - Bethe H.
Ann. Phys. 3, 135 (1929)
- 14 - Bleaney B., Stevens K.
Rept. Progr. Phys. 16, 108 (1953)
- 15 - Brening W., Götze W.
Zeit. Physik 217, 188 (1968)
- 16 - Burr C., Orbach R.
Phys. Rev. Lett. 19, 1133 (1967)
- 17 - Calvo R., Oseroff S., Fainstein C., Passegi M., Tovar M.
Phys. Rev. B 9, 4888 (1974)
- 18 - Calvo R., Isaacson R., Sroubek Z.
Phys. Rev. 177, 484 (1969)
- 19 - Clogston A., Matthias B., Peter W., Williams H., Lorenz-
wit E., Sherwood R.
Phys. Rev. 125, 541 (1962)
- 20 - Cooper J., Rizzuto C., Olcese G.
J. Phys. Paris C 32, 1136 (1971)
- 21 - Crangle J.
Phys. Rev. Lett. 136, 569 (1964)
- 22 - Davidov D., Orbach R., Rettori C., Shaltiel D., Tao L.,
Ricks B.
Phys. Rev. B 5, 1711 (1972)
- 23 - Davidov D., Bucher E., Rupp L., Longinotti L., Rettori C.
Phys. Rev. B 9, 2879 (1974)
- 24 - Davidov D., Rettori C., Dixon A., Baberschke K., Chock E.,
Orbach R.
Phys. Rev. B 8, 3563 (1973)

- 25 - Elliott R., Stevens K.
Proc. Roy. Soc. A218, 553 (1953)
- 26 - Engelsberg S., Brinkman W., Doniach S.
Phys. Rev. Lett. 20, 1040 (1968)
- 27 - Follstaedt D., Narath A.
Phys. Rev. Lett. 37, 1490 (1976)
- 28 - Freeman A., Watson R.
"Magnetism" - edit. Rado e Suhl
Acad. Press, New York - vol.II A, 292 (1965)
- 29 - Friedel J.
Can. Jour. Phys. 34, 1190 (1956)
- 30 - Friedel J., Casteljaud P.
J. Phys. Radium 17, 23 (1956)
- 31 - Friedel J.
J. Phys. Radium 19, 573 (1958)
Suppl. Nuovo Cimento VII, 287 (1958)
- 32 - Gainon D., Heeger J.
Phys. Rev. Lett. 22, 1420 (1969)
- 33 - Gambke T., Elschner B., Hirst L.
Phys. Rev. Lett. 40, 19, 1290 (1978)
- 34 - Gambke T., Elschner B.
J. Physique C5, 40, 331 (1979)
- 35 - Gandra F.
Tese de Mestrado _ UNICAMP, (1978)
- 36 - Gandra F., Pelã C., Barberis G., Davidov D., Rettori C.
Phys. Rev. B 22, 4161 (1980)
- 37 - Gardner W., Penfold J., Smith T., Harris I.
J. Phys. F : Metal Phys. 2, 133 (1972)

- 38 - Gonzales-Jimenez F., Cornut B., Coqblin B.
Phys. Rev. B 11, 4674 (1975)
- 39 - Griffitt J.S.
"The theory of Transition-metal Ion"
Cambridge Univ. Press (1961)
- 40 - Heeger A. J.
Solid State Phys. 23, 283 (1969)
- 41 - Henrich G.
Doctoral Thesis (1981)
- 42 - Henrich G., Meyer A.
Solid State Comm. 24, 1 (1977)
- 43 - Holland-Moritz E., Loewenhaupt M., Schmatz W., Wohleben D.
Phys. Rev. Lett. 38, 983 (1977)
- 44 - Hutchens R., Rao V., Geedman J., Craig R.
J. Phys. Soc. Japan 32, 451 (1972)
- 45 - Hutchings M.T.
Solid State Physics - Advances in Research and
Applications 16, 227 (1964)
- 46 - Kasuya T.
Progr. Theoret. Phys. 16, 45 (1956)
- 47 - Kaye G., Laby T.
"Tables of Physical and Chemical Constants"
14th ed.- Longman Group Limited- London (1976)
- 48 - Kikkert P.J.
Doctoral Thesis (1980)
- 49 - Kikkert P., Niesen L.
J. Phys. (paris) Colloque 41, 1 (1980)
- 50 - Kikkert P., Niesen L.
Phys. Rev. B 23, 2126 (1981)

- 51 - Kittel C.
 "Introduction to Solid State Physics"
 3 ed. - John Wiley - N.Y. (1966)
- 52 - Kondo J.
 Progr. Theor. Phys. 23, 646 (1962)
- 53 - Kondo J.
 Progr. Theor. Phys. 27, 772 (1962)
- 54 - Kondo J.
 Progr. Theor. Phys. 32, 37 (1964)
- 55 - Kondo J.
 Solid State Phys. 23, 183 (1969)
- 56 - Koopman G., Baberschke K., Hufner S.
 Phys. Lett. A 50, 407 (1975)
- 57 - Korringa J.
 Physica XVI 7, 6, 601 (1950)
- 58 - Lea K., Leask M., Wolf W.
 J. Phys. Chem. Solids 23, 1301 (1962)
- 59 - Lederer P., Mills D.
 Phys. Rev. Lett. 20, 1036 (1960)
- 60 - MacPherson M., Everett G., Wohleben D., Maple M.
 Phys. Rev. Lett. 26, 20 (1961)
- 61 - Matthias B., Peter M., Williams H., Clogston A.,
 Corenzwit E., Sherwood R.
 Phys. Rev. Lett. 5, 542 (1960)
- 62 - Moriya T.
 J. Phys. Soc. Japan 10, 516 (1963)

- 63 - Mihalisin T., Soboria P., Ward J.
 "International Conference on Valence Fluctuations in Solids"
 Santa Barbara (1961)
- 64 - Nagel J., Hufner S., Grunig M.
 Solid State Comm. 3, 1279 (1973)
- 65 - Pelã C. A.,
 Tese de Doutorado - UNICAMP (1979)
- 66 - Pelã C., Barberis G., Suassuna J., Rettori C.
 Phys. Rev. B 21, 34 (1960)
- 67 - Pelã C., Suassuna J., Barberis G., Rettori C.
 Phys. Rev. B 23, 3149 (1961)
- 68 - Peter M., Shaltiel D., Wernick J., Williams J., Mock J.,
 Sherwood R.
 Phys. Rev. 126, 1395 (1962)
- 69 - Phillips N., Ho J., Smith T.
 Phys. Lett. 27, 49 (1960)
- 70 - Prather J.L.
 "Atomic Energy Levels in Crystals"
 NBS Monograph nº 19 (1961)
- 71 - Rettori C., Weber E., Barberis G., Donoso P., Gandra F.
 "Crystalline Electric Field Effects in f-electron Magnetism"
 Plenum Press (1962)
- 72 - Rettori C., Weber E., Donoso P., Gandra F., Barberis G.
 Solid State Comm. 39, 1025 (1961)
- 73 - Rettori C., Davidov D., Suassuna J., Barberis G., Elschner B., Born D.
 Solid State Comm. 25, 543 (1976)

- 74 - Rosenberg H. M.
"Low Temperature Solid State Physics"
Oxford Univ. Press - London (1965)
- 75 - Schilling J., Ford P., Larson V., Mydosh J.
Phys. Rev. B 14, 4366 (1976)
- 76 - Schilling J. S.
Advances in Physics 20, 657 (1979)
- 77 - Schrieffer J., Wolf W.
Phys. Rev. 149, 49 (1966)
- 78 - Schaltiel D., Wernick J., Williams J., Peter M.
Phys. Rev. 135, 1346 (1964)
- 79 - Siebert J., Dodds S., Silsbee R.
Phys. Rev. B 14, 4613 (1976)
- 80 - Sroubek Z., Tachiki M., Zimmermann P., Orbach R.
Phys. Rev. 165, 435 (1968)
- 81 - Stein R. M.
Tese de Mestrado - UNICAMP (1981)
- 82 - Stevens K. W. H.
Proc. Phys. Soc. London A65, 209 (1952)
- 83 - Suassuna J., Barberis G., Rettori C., Pelá C.
Solid State Comm. 22, 347 (1977)
- 84 - Ward J., Crow J., Mihalisin T.
"Crystalline Electric Field and Structural Effects in
f-electron Systems"
Plenum Press, N.Y. (1980)
- 85 - Williams G., Hirst L.
Phys. Rev. 185, 407 (1969)
- 86 - Zenner C.
Phys. Rev. 67, 440 (1951)