

Estudo do efeito Kondo e
tempo de flutuação de spin na série
de compostos $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}$

* Antonio Medina Neto

Orientador : Prof. Flávio César Guimarães Gandra

*

Impl.
Este exemplar corresponde à
redação final da Tese defendida
pelo aluno Antonio Medina Neto
e aprovada pela Comissão Julgadora

Campinas, 9 de março de 1995.

Flávio Gandra

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Medina Neto, Antonio.

4458e

Estudo do efeito Kondo e tempo de flutuação de spin da
serie (La_{1-x}Co_x)Al / Antonio Medina Neto. - - Campinas, SP :
Is.n.l., 1992. x 3

Orientador: Flavio Cesar Guimaraes Gandra.

Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Fisica Gleb Wataghin.

1. Efeito Kondo. 2. Flutuação de spin. 3. Ressonancia
paramagnetica electronica (RPE). I. Gandra, Flavio Cesar
Guimaraes. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Fisica Gleb Wataghin. III. Titulo.

À minha família, em especial a meus pais João e Lourdes,
pelo carinho e apoio que sempre me ofereceram
tornando este sonho uma realidade.

À Márcia, pelo amor, incentivo e confiança
de todos esses anos, principalmente
nos momentos mais difíceis.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, em especial, ao professor Flávio Gandra, pela dedicação e eficiência com que me orientou e pela amizade de todos estes anos.

Ao professor Sérgio Gama, pela análise metalográfica e raio-X das amostras.

Ao professor Lisandro Cardoso pelo raio-X das amostras.

Aos amigos que trabalham, ou trabalharam, no Grupo de Metais e Ligas : Lobato, Marcelo, Venerando (Venê), Rogério e Peter, pela ajuda nas montagens experimentais sem as quais este trabalho não seria possível, e pelas discussões e sugestões.

Aos amigos do Grupo de Fototérmica e Ressonância Magnética, prof Helion, prof. Edson, prof. Antonio Mansanares, Alexandre, Paulo e Larissa, pelas discussões e sugestões.

Aos amigos Mauro, Bento, Norberto, Antonio Carlos, Ana, Miriam, Luís, Nunes, Paulo, Flávio, Marcelo, Sérgio Barroso, Sérgio Morelhão, Sasaki, Ossamo, e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

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

ÍNDICE

RESUMO	i
INTRODUÇÃO	iii
CAPÍTULO I - ASPECTOS TEÓRICOS	1
I A - Ressonância Paramagnética Eletrônica - R.P.E.	2
I B - Campo Cristalino	7
I C - O Modelo de Anderson	10
I D - "g-shift" e alargamento térmico (Razão de Korringa)	15
I E - Interação R.K.K.Y.	19
I F - Efeito Kondo - Mínimo na resistividade	21
CAPÍTULO II - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	24
II A - Diagrama de fase e cristalografia	25
II B - Ce_3Al - Propriedades magnéticas, térmicas e de transporte	28
II C - Preparação e caracterização das amostras	29
CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	33
III A - Resistividade elétrica	34
III B - Susceptibilidade magnética	40
III C - Ressonância Paramagnética Eletrônica - R.P.E.	44
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	65
APÊNDICES	
Apêndice A - O espectrômetro de R.P.E.	68
Apêndice B - Resistividade elétrica	74
Apêndice C - Susceptibilidade magnética (A.C.)	77
REFERÊNCIAS	83

RESUMO

Neste trabalho apresentamos e discutimos os resultados de resistividade elétrica, susceptibilidade magnética e Ressonância Paramagnética Eletrônica (R.P.E.), para a série de compostos $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}$. Nos experimentos de R.P.E. usamos Gd e Er como íons de prova e, partindo do composto de referência La_3Al , estudamos a influência da adição do Ce na ressonância destes íons.

Dos resultados de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, observamos uma competição entre o estado supercondutor, o efeito Kondo e o ordenamento antiferromagnético, caracterizados por T_C , T_K e T_N respectivamente. Pudemos assim obter um "diagrama de fase magnético" para o composto, em função da concentração de Ce.

Os resultados de R.P.E., para as amostras dopadas com Er, são interpretados usando o modelo de campo cristalino para simetria hexagonal. Para as amostras dopadas com Gd estudamos o comportamento da largura de linha em função da temperatura, para as diferentes concentrações de Ce ($x \leq 0.07$). Destes resultados calculamos o parâmetro de troca entre o Ce e os elétrons de condução e estimamos, também, o comportamento do tempo de flutuação de spin do Ce.

ABSTRACT

In this work we report the results of electric resistivity, magnetic susceptibility and Electron Spin Resonance (E.S.R.) for $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}$. In the E.S.R. experiments we used samples doped with Gd and Er, introduced in the matrix as a probe, and studied the influence of Ce addition in the resonance of those ions.

Our resistivity and susceptibility results show competition between the superconducting state, the Kondo effect and antiferromagnetic ordering, characterized by T_C , T_K and T_N , respectively. So, we were able to obtain a magnetic phase diagram for the compound as function of Ce concentration.

The ESR results for samples doped with Er, are interpreted using the crystal field model of hexagonal symmetry. For samples doped with Gd, we studied the behavior of the linewidth dependence with the temperature, for different Ce concentration ($x \leq 0.07$). With these results we are able to estimate the Ce exchange parameters and the behavior of the Ce spin fluctuation time.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a classe de composto intermetálicos baseados em Ce e U, têm recebido a atenção de grande parcela da comunidade científica mundial. O enorme interesse por estes compostos se deve às suas propriedades físicas não usuais. Dentre estas podemos destacar o valor encontrado para o coeficiente do calor específico eletrônico, γ , usualmente muito maior que os valores encontrados para metais normais ($1-10 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$), chegando a $1600 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ para os compostos CeAl_3 e CeCu_6 [1]. O grande valor de γ é usualmente atribuído à existência de elétrons "pesados" ou "quasepartículas" na superfície de Fermi, razão pela qual estes compostos são chamados HEAVY-FERMIONS (alguns autores definem como um sistema heavy-fermion aquele que possui $\gamma > 400 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$, porém esta é uma definição completamente arbitrária. Existem muitos compostos que apresentam valores intermediários de γ , como USn_3 ($\gamma = 169 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$) [1] e CeRu_2Si_2 ($\gamma = 350 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$) [2], que apresentam várias propriedades muito semelhantes às dos chamados heavy-fermions e que poderiam muito bem ser incluídos nesta classe de compostos.)

Como a distância entre os átomos nestes compostos geralmente é maior que o limite de Hill ($d \cong 3.5 \text{ \AA}$), de modo que o "overlap" das funções de onda 4f (ou 5f) pode ser desprezado e os elétrons f podem ser considerados localizados, um ordenamento magnético não seria esperado. No entanto, o critério de Hill parece não ser válido para estes compostos [3], pois uma variedade de estados fundamentais são encontrados: supercondutor, ordenamento ferromagnético, ordenamento antiferromagnético, paramagnetismo de Pauli, etc, que até hoje não são totalmente compreendidos. Este comportamento sugere que a hibridização "f-d" ou "f-s" exerce um papel fundamental nas propriedades físicas destes sistemas [3,4].

Na Tab-I, listamos alguns dos mais conhecidos compostos intermetálicos de Ce e U e seus estados fundamentais, bem como suas propriedades físicas mais relevantes.

composto	estrutura ^(a)	$d_{f,f}$ (Å) ^(b)	tipo ^(c) orden.	T_{ord} (K)	$\gamma^{(d)}$ mJ/K ² mol	$\mu_{eff}^{(e)}$ $\mu_B/\text{mol Ce (U)}$	ref.
CeAl ₃	hexag.	4.43	-	-	1620	2.63	[1,3]
α -Ce ₃ Al	hexag	3.43	AF	2.7	255	2.64	[5,6]
Ce ₃ In	cubico	4.96	?	?	900	2.6	[5]
Ce Cu ₆	ortoromb	4.83	-	-	1600	2.69	[1,3]
CeCu ₂ Si ₂	tetrag	4.10	superc	0.6	1100	2.62	[1,3]
UBe ₁₃	cubico	5.13	superc	0.9	1100	3.40	[1,3]
UPt ₃	hexag	4.12	superc	0.5	422	2.8	[3]
UPt	ortoromb	3.61	F	27	114	3.5	[3]
URu ₂ Si ₂		3.16	AF	17.5			[4]
UCu ₅	cubico	4.96	AF	15	250	3.45	[1,3]

Tab-I : Compostos intermetálicos de Ce e U, (a) estrutura cristalina, (b) distância Ce-Ce ou U-U, (c) tipo de ordenamento (superc : supercondutor, AF : antiferromagnético, F : ferromagnético, - não possui ordenamento), (d) coeficiente do termo eletrônico do calor específico, extrapolando a região linear de C/T vs. T^2 acima da temperatura de ordenamento (mJ/K² mol do composto), (e) momento efetivo obtido na lei de Curie Weiss, na região de alta temperatura.

Muitos estudos tem sido feitos nestes compostos, visando explicar o mecanismo de interação entre os elétrons f e os elétrons de condução, tendo-se observado em muitos destes compostos uma competição entre efeito Kondo (rede de Kondo) e interação de "Exchange" tipo RKKY [7-11]. No primeiro caso, os elétrons de condução acoplam-se antiferromagneticamente ao momento localizado, provocando uma compensação no

momento magnético médio; o segundo caso é o acoplamento entre os momentos localizados por intermédio dos elétrons de condução, tendendo a formar um ordenamento magnético de longo alcance.

Para entendermos qualitativamente a existência de uma transição entre estes comportamentos, podemos comparar a energia de Kondo (4,7):

$$W_K \sim n(\epsilon_F)^{-1} \exp(-1/|J| n(\epsilon_F)) \quad (1)$$

com a da interação RKKY para um estado antiferromagnético de longo alcance:

$$W_{RKKY} \sim C J^2 n(\epsilon_F) \quad (2)$$

onde $n(\epsilon_F)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi, C é uma constante adimensional que depende dos detalhes da estrutura de banda e J é o parâmetro de exchange entre o momento localizado e os elétrons de condução.

Para o produto $Jn(\epsilon_F)$ pequeno a energia de RKKY é predominante e um ordenamento magnético é esperado. No entanto, para valores acima de um ponto crítico $(Jn(\epsilon_F))_c$ a energia de Kondo é predominante e assim, um estado não magnético é esperado^[7].

Como podemos notar, conhecer o produto $Jn(\epsilon_F)$ é fundamental para entendermos o comportamento destes compostos, o qual pode ser determinado através de medidas das grandezas físicas associadas às propriedades magnéticas e de transporte. Várias técnicas vem sendo usadas para isto, dentre as quais podemos destacar : Resistividade (e Magnetoresistência)^[5,8,12], Calor Específico, Thermopower, Efeito Hall^[12], Susceptibilidade Magnética^[1,3,5,8], Efeito Mössbauer^[13] e Ressonância Paramagnética Eletrônica (R.P.E.)^[14-20].

A R.P.E. tem se mostrado uma técnica muito útil para estudar este tipo de sistema, pois, sendo uma técnica "microscopia" pode nos fornecer informações sobre a vizinhança do íon, interações com núcleos e interações com outros íons via a interação de "exchange" com os elétrons de condução. Assim podemos obter informações sobre o campo cristalino da amostra e o parâmetro de "exchange", através da observação do deslocamento de g (g -shift) e da dependência da largura de linha com a temperatura (processos de relaxação).

O objetivo deste trabalho é estudar o composto Ce_3Al em sua fase hexagonal (α - Ce_3Al). Este composto apresenta várias propriedades ainda não bem compreendidas, as quais são atribuídas à interação entre o elétron 4f do Ce e os elétrons de condução dando origem a um comportamento tipo Kondo. No entanto, este composto não pode ser tratado

pelo modelo original proposto por Kondo, que é aplicado a momentos localizados em ligas diluídas pois, neste composto, temos um arranjo periódico de íons com momentos magnéticos localizado (rede de Kondo), e as interações entre eles devem ser consideradas. Resolvemos então usar um composto de referência, La_3Al , e adicionar substitucionalmente ao La pequenas concentrações de Ce, de modo que este pode ser tratado, agora, como uma impureza magnética localizada e o modelo de Kondo é então aplicável.

Realizamos medidas de R.P.E., resistividade elétrica e susceptibilidade magnética em função da temperatura, na série de compostos $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}$, utilizando Gd e Er como íons de prova nas medidas de R.P.E. Nestes experimentos, onde nos foi possível acompanhar a ressonância apenas na região de baixa concentração de Ce ($0 \leq x \leq 0.07$), observamos um aumento na largura de linha residual e uma diminuição na inclinação da largura de linha como função da temperatura, com o aumento da concentração.

Paralelamente, o aparecimento de um mínimo na resistividade em função da temperatura e a diminuição do valor da susceptibilidade magnética do Ce com o aumento da concentração, revelam claramente o comportamento Kondo do sistema.

Utilizando os dados de R.P.E, susceptibilidade e resistividade pudemos obter informações sobre os parâmetros de "exchange" entre Ce e elétrons de condução, o comportamento do tempo de flutuação de spin do Ce como função da temperatura e concentração e acompanhar a evolução do efeito Kondo.

No capítulo I, abordamos alguns dos aspectos teóricos do problema, apresentamos a teoria básica da R.P.E. onde descrevemos sucintamente o fenômeno da ressonância, a influência do campo cristalino e a influência dos elétrons de condução: g-shift e os mecanismos de relaxação térmica (Korringa). Apresentamos também o modelo de formação de momento localizado (modelo de Anderson) e os modelos de interação entre estes momentos e os elétrons de condução (RKKY e Kondo).

Um resumo das propriedades do composto Ce_3Al encontradas na literatura e a preparação e caracterização de nossos compostos são apresentados no capítulo II. No capítulo III, são mostrados e analisados os resultados experimentais obtidos para a série $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}$.

Finalmente, no capítulo IV, são apresentadas as conclusões deste trabalho e as perspectivas de novos trabalhos com compostos similares à base de Ce e U.

Como os equipamentos usados neste trabalho foram construídos no laboratório de Metais e Ligas da UNICAMP, resolvemos acrescentar um conjunto de apêndices onde descrevemos as técnicas experimentais e equipamentos utilizados, com o objetivo de mostrar o funcionamento, a precisão e as limitações dos mesmos.

CAPÍTULO - I

- ASPECTOS TEÓRICOS.

Neste capítulo descrevemos de forma sucinta, a teoria básica necessárias para interpretação de nossos resultados, iniciando com uma descrição do fenômeno da ressonância, baseada na solução das equações de Bloch, que descrevem o movimento de precessão da magnetização ao redor do campo magnético aplicado. A seguir são estudadas as interações entre o momento magnético e sua vizinhança, através do modelo de campo cristalino.

Nos tópicos subseqüentes descrevemos o modelo de Anderson, que discute a existência do momento localizado de impurezas magnéticas diluídas em metais, e os processos de interação entre o momento localizado e os elétrons de condução, interações estas que são responsáveis pelo deslocamento do fator g (g -shift) e pelo alargamento térmico da linha de ressonância.

Finalmente, descrevemos a interação RKKY, que representa a interação entre os momentos localizados, via a polarização não uniforme dos elétrons de condução, e o efeito Kondo, que representa o acoplamento antiferromagnético entre o momento localizado e os elétrons de condução, o qual é caracterizado pelo mínimo na curva de resistividade vs. temperatura .

IA - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA - R.P.E.

O fenômeno da ressonância (eletrônica) ocorre em sistemas que possuem elétrons desemparelhados e, portanto, possuem um momento magnético μ e um momento angular J . Como estes dois vetores são paralelos, podemos escrever :

$$\mu = \gamma J \quad (\text{IA.1})$$

onde γ é chamada razão giromagnética. Esta relação pode também ser reescrita como:

$$\mu = g \mu_B J \quad (\text{IA.2})$$

onde μ_B é o magneton de Bohr e g é o fator g de Landé :

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{IA.3})$$

que assume os valores 2 e 1 no caso do momento magnético ser associado ao momento de spin ($J = S$) e ao momento orbital ($J = L$), respectivamente.

Em alguns sólidos, o momento orbital interage fortemente com o campo cristalino provocando o fenômeno chamado "quenching" do momento angular orbital. Nestes casos, o fator g aproxima-se muito do valor para o elétron livre ($g = 2$). O fator g é frequentemente anisotrópico e varia com as direções do cristal, e no caso mais geral, deve ser tratado como um tensor. Estes casos são tratados em detalhe por Poole^[21] e Abragam and Bleaney^[22].

Para entendermos qualitativamente o fenômeno da ressonância vamos considerar um caso simples (g isotrópico) de um elétron com momento magnético μ na presença de um campo magnético H , que interagem segundo a Hamiltoniana :

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot H \quad (\text{IA.4})$$

Tomando H na direção z , os autovalores desta hamiltoniana são:

$$E = -\gamma \hbar H m_j, \quad m_j = J, J-1, \dots, -J \quad (\text{IA.5})$$

ou seja, os níveis de energia se encontram espaçados de uma quantidade $\Delta E = \gamma \hbar H$ e esperamos, então, que este conjunto de níveis permita a observação de algum espectro de absorção, sendo necessária uma outra interação que cause a transição entre estes níveis. Para satisfazer a conservação de energia, esta interação deve ter uma dependência temporal, caracterizada por uma frequência angular ω_0 , tal que :

$$\begin{aligned} \hbar \omega_0 &= \Delta E = \gamma \hbar H \\ \omega_0 &= \gamma H \end{aligned} \quad (\text{IA.6})$$

conhecida como frequência de Larmor. É importante notar que esta interação deve ter um elemento de matriz não nulo entre os estados inicial e final.

Se introduzirmos um campo magnético oscilante (microonda) com frequência ω_0 , perpendicular ao campo magnético estático, podemos descrever a interação deste com o momento magnético, como uma perturbação ao sistema :

$$\mathcal{H}_{pert} = -\gamma \hbar H_x J_x \cos \omega_0 t \quad (\text{IA.7})$$

onde o operador J_x tem elemento de matriz entre m e m' não nulos se $m' = m \pm 1$, o que define então uma regra de seleção para o sistema.

Na eq. IA.6 observamos que a constante de Planck desaparece, isto sugere que o resultado pode ser interpretado usando uma descrição clássica do sistema. Assim, passaremos a discutir as equações de movimento classicamente, facilitando a visualização do fenômeno físico (o tratamento quântico pode ser encontrado na ref [23]).

Classicamente, a variação temporal do momento angular do sistema é igual ao torque que age sobre ele. Assim, para o momento magnético na presença do campo podemos escrever:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (\text{IA.8a})$$

ou, usando a relação IA.1 :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (\text{IA.8b})$$

Considerando o campo magnético na direção z, teremos :

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma \mu_y H; \quad \frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma \mu_x H; \quad \frac{d\mu_z}{dt} = 0 \quad (\text{IA.9})$$

Resolvendo esta equação, encontramos que o momento magnético realiza um movimento de precessão ao redor do campo magnético H, dado por :

$$\begin{aligned} \mu_x &= \mu \sin \theta \cos \omega t; & \mu_y &= \mu \sin \theta \sin \omega t \\ \mu_z &= \mu \cos \theta \end{aligned} \quad (\text{IA.10})$$

onde :

θ : o ângulo entre o momento magnético e o campo magnético

ω : a frequência de precessão

Substituindo a eq. IA.10 em IA.9, encontramos que a frequência de precessão é dada por :

$$\omega_0 = \gamma H$$

resultado análogo ao encontrado na eq (IA.6).

Expressões análogas são obtidas para a magnetização M , definida como a soma dos momentos magnéticos de cada íon por unidade de volume.

Ao colocarmos a amostra na presença do campo externo (alinhado na direção z), a componente da magnetização nesta direção aproxima-se da condição de equilíbrio de acordo com a equação^[23,24] :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (\text{IA.11})$$

onde, T_1 é chamado tempo de relaxação longitudinal ou tempo de relaxação spin-rede.

As componentes M_x e M_y , tendem a se anular seguindo a equação:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (\text{IA.12})$$

onde T_2 é chamado de tempo de relaxação transversal.

Combinando as equações (IA.11), (IA.12) com (IA.8b), podemos reescrever a equação de movimento para o sistema :

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_z + (M_0 - M_z) / T_1 \\ \frac{dM_{x,y}}{dt} &= \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_{x,y} - M_{x,y} / T_2 \end{aligned} \quad (\text{IA.13})$$

que são conhecidas como equações de Bloch.

Aplicando então um campo oscilante (microonda) perpendicular ao campo estático, podemos considerar o campo efetivo nas equações de movimento. Resolvendo, então, as equações de Bloch, encontramos o comportamento da magnetização em função da frequência e conseqüentemente o comportamento da susceptibilidade magnética complexa, que pode ser escrita em termos de suas componentes real (χ') e imaginária (χ'')^[23,24]:

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \chi_0 \frac{\omega_0 (\omega_0 - \omega) T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \\ \chi''(\omega) &= \chi_0 \frac{\omega_0 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \end{aligned} \quad (\text{IA.14})$$

Nos experimentos de ressonância em amostras isolantes, o sinal detectado é proporcional à parte imaginária da susceptibilidade. Porém, em amostras metálicas o sinal possui contribuições de ambas as componentes^[21,22,25], resultando em uma forma de linha denominada Dysoniana.

No experimento de R.P.E. o que normalmente se faz é manter a frequência da microonda (ω) constante e variar o campo magnético. Neste caso, usando a relação $\omega_0 = \gamma H_0$, podemos reescrever as equações (IA.14) em função do campo magnético aplicado :

$$\begin{aligned}\chi' (H_0) &= \frac{\chi_0 H_0}{\Delta H} \frac{x}{1 + x^2} \\ \chi'' (H_0) &= \frac{\chi_0 H_0}{\Delta H} \frac{1}{1 + x^2}\end{aligned}\tag{IA.15}$$

onde :

$$x = \frac{H_0 - H_{res}}{\Delta H}$$

$$\Delta H = 1/\gamma T_2$$

A partir da curva obtida do experimento podemos determinar o campo de ressonância e, conhecendo a frequência da radiação incidente, podemos determinar o fator g , característico do sistema em estudo.

O íon magnético ao ser introduzido em um cristal interage fortemente com a sua vizinhança, de modo que suas propriedades magnéticas, como o momento magnético, podem ter valores bem diferentes daqueles para o íon livre. Isto reflete diretamente no valor de g medido através da R.P.E., o que faz desta técnica um dos mais poderosos métodos para estudo de campo cristalino, interação com núcleo, interação com elétrons de condução (no caso de compostos metálicos), etc. Discutiremos algumas destas interações e os efeitos produzidos por elas que podem ser observados na R.P.E., nas seções que se seguem.

IB. - CAMPO CRISTALINO :

A teoria de campo cristalino considera, basicamente, que um íon metálico paramagnético, ao ser introduzido em uma rede cristalina, sofre a ação de um potencial eletrostático gerado pelos íons que o envolvem.

Nos íons de terras-raras, os elétrons paramagnéticos 4f são internos às camadas 5s e 5p, o que resulta em um efeito de blindagem ao campo cristalino, de modo que os elétrons 4f sentem o campo cristalino fortemente atenuado, bem menor que o acoplamento spin-órbita. Assim, a hamiltoniana de campo cristalino pode ser considerada como uma perturbação atuando nos multipletos de J, obtidos pela aplicação da hamiltoniana de acoplamento spin-órbita.

Se J é o momento angular total ($J = L + S$), temos $2J + 1$ estados degenerados onde J pode assumir valores :

$$|L - S| \leq J \leq |L + S| \quad (\text{IB.1})$$

Aplicando a hamiltoniana de interação spin-órbita :

$$H_{so} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} \lambda (J^2 + L^2 + S^2) \quad (\text{IB.2})$$

teremos :

$$H_{so} |L, S, J, m_j\rangle = \frac{\lambda \hbar}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] |L, S, J, m_j\rangle \quad (\text{IB.3})$$

O estado fundamental é então descrito por $J = |L - S|$ para $\lambda > 0$ (se o íon tiver menos de meia camada 4f preenchida) ou $J = |L + S|$ para $\lambda < 0$ (se o íon tiver mais de meia camada 4f preenchida) e a energia de separação entre os níveis de energia será $\Delta E = \lambda \hbar J$.

A ação do campo cristalino sobre o nível fundamental J do íon de terra-rara, pode então ser encontrada calculando o potencial eletrostático dos íons vizinhos usando o modelo de carga puntual^[26] :

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (\text{IB.4})$$

que pode também ser reescrita em termos dos polinômios de Legendre:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{(n+1)}} P_n^0(\cos \theta) \quad (\text{IB.5})$$

ou podendo ser escrito em termos de coordenadas cartesianas. Usando o teorema de Vigner-Eckart, pode-se escrever a hamiltoniana de campo cristalino usando os operadores de Stevens, que são funções do momento angular total J :

$$H_{cc} = -|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i) = \sum_{nm} B_n^m O_n^m \quad (\text{IB.6})$$

onde

B_n^m são os parâmetros de campo cristalino

O_n^m são os operadores equivalentes de Stevens.

Estes cálculos são descritos em detalhes nos trabalhos de Hutching^[26] e Lea, Leask e Wolf^[27], que mostraram que para um íon de terra-rara em simetria cúbica a hamiltoniana pode ser descrita como :

$$H_{cc} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (\text{IB.7})$$

Segal e Wallace^[28] refizeram os cálculos para sistemas com simetria hexagonal, e encontraram que a hamiltoniana mais geral neste caso é dada por :

$$H_{cc} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (\text{IB.8})$$

Aplicando esta hamiltoniana no multipletto fundamental de J, obtemos o esquema de energia, bem como as auto-funções, podendo assim calcular a contribuição do campo cristalino para a ressonância magnética, bem como sua contribuição para as propriedades térmicas (calor específico) e magnéticas (susceptibilidade magnética).

Os cálculos e resultados da aplicação desta hamiltoniana para íons de terras-raras, e metais de transição, são descritos de forma detalhada em vários textos básicos de R.P.E

(Barnes^[25], Abragam e Bleaney^[22]). Neste trabalho, realizamos os cálculos para o caso do Er em simetria hexagonal, os quais são descritos no capítulo III.

Escrever a hamiltoniana de campo cristalino desta maneira é extremamente conveniente, pois ela depende essencialmente da simetria do cristal e, portanto, conhecendo a estrutura cristalina do material, podemos prever a posição da ressonância ou, conhecendo a posição da ressonância para um determinado íon, determinar a posição para outros.

A menos de pequenos desvios, atribuídos às interações dipolares e distorções de simetria, os resultados experimentais obtidos para sistemas isolantes estão em excelente concordância com os valores calculados, usando a hamiltoniana de campo cristalino descrita acima. Para amostras metálicas, no entanto, outros efeitos devem ser considerados. O primeiro deles diz respeito à formação do momento localizado das impurezas diluídas nestes compostos e, havendo a formação destes momentos, a interação entre eles e os elétrons de condução deve ser considerada. Estes aspectos são abordados nas seções seguintes.

IC - O MODELO DE ANDERSON

O problema de formação de momento localizado em metais consiste, essencialmente, em responder à seguinte pergunta: adicionando como impureza um íon de metal de transição (ou terra-rara) magnético em outro metal não magnético, em que condições esta impureza será magnética?

A resposta para tal pergunta, no entanto, não é óbvia. Primeiramente deve-se definir qual o significado do termo "magnética", no caso de impureza em metais. Considere que ao colocar uma impureza em um metal, esta tenha " n " elétrons desemparelhados, de modo que teremos um momento angular L ($L = \sum_i^n l_i$) e um momento angular de spin S ($S = \sum_i^n s_i$), resultando em um momento angular total $J = L + S$. Assim, pode-se definir que cada impureza terá um momento magnético $\mu = \gamma J$. Se esta liga é bastante diluída, pode-se considerar o sistema como um conjunto de momentos magnéticos não interagentes, cuja susceptibilidade magnética em função da temperatura obedece à lei de Curie-Weiss ($\chi(T) = C/(T+\theta)$). Se isto acontece, diz-se que a impureza é magnética.

Historicamente, este comportamento foi observado em vários casos de impurezas em metais não magnéticos e foi, por longo tempo, simplesmente aceito como um fato experimental sem que a questão fundamental tenha sido respondida: quais as condições para a formação dos estados magnéticos?

Fridel e colaboradores^[29] foram os primeiros a atentar para o problema. Eles observaram que a largura de banda para os estados de "elétrons livres" nos metais era tão larga que os níveis de energia dos elétrons da impureza, em geral, estariam dentro da banda de condução, de modo que não estariam espacialmente localizados, resultando em que o estado da impureza deveria ser, na verdade, não magnético.

Fridel introduziu então o conceito de estado virtual, isto é, um estado ligado que está "misturado" com os estados de elétrons livres num contínuo de energia, ou alternativamente, um estado ressonantemente embutido no estado contínuo. Como o estado pode não ser fortemente localizado, considera-se que possui uma largura de energia finita " Δ ", que decai rapidamente para o contínuo. Contudo, sob condições apropriadas, encontram-se cargas localizadas no sítio da impureza, tal que é possível a existência de uma densidade de carga localizada nas vizinhanças desta impureza no metal.

Tendo-se descrito um estado eletrônico localizado da impureza em termos de estados virtuais ligados, a questão da existência de um momento magnético resolve-se ao determinar sob que condições os estados virtuais com spin $+\sigma$ não são equivalentes a aqueles com spin $-\sigma$. Nestas condições, o número médio de estados com spin $+\sigma$ é

diferente daqueles com spin $-\sigma$ ($\langle n_{d-} \rangle \neq \langle n_{d+} \rangle$) e assim, tem-se a existência de momento magnético localizado no sítio da impureza.

Anderson^[30] propôs que para um sistema formado por uma impureza magnética em um metal não magnético, a Hamiltoniana pode ser escrita como :

$$H = H_{0f} + H_{0d} + H_{corr} + H_{sd} \quad (IC.1)$$

onde :

H_{0f} é a Hamiltoniana não perturbada para um estado de elétron livre que, usando a notação de segunda quantização, pode ser escrita como :

$$H_{0f} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} \quad (IC.2)$$

$$n_{\mathbf{k}\sigma} = c_{\mathbf{k}\sigma}^* c_{\mathbf{k}\sigma}$$

$E_{\mathbf{k}}$: energia do elétron livre com momento $\mathbf{K}$

$n_{\mathbf{k}\sigma}$: operador número para o elétron com momento $\mathbf{K}$ e spin σ

$c_{\mathbf{k}\sigma}$ e $c_{\mathbf{k}\sigma}^*$: operadores destruição e criação para o elétron de condução.

H_{0d} é a Hamiltoniana não perturbada para o estado "d" do átomo da impureza (que aqui é tomado como um nível não degenerado para simplificar o entendimento do conceito físico, porém pode ser facilmente estendido para o caso degenerado¹⁾ que pode ser reescrito :

$$H_{0d} = \sum_{m\sigma} E_m n_{m\sigma} \quad (IC.3)$$

$$n_{m\sigma} = c_{m\sigma}^* c_{m\sigma}$$

E_m : energia de um estado "d" da impureza no metal

$n_{m\sigma}$: operador número do estado m e spin σ , onde m representa o estado "d"

H_{corr} representa a Hamiltoniana repulsiva entre funções "d"²

¹Ver por exemplo, apêndice do trabalho original de Anderson, referência [39]

²Na verdade deveria ser introduzido neste termo da Hamiltoniana a interação de exchange, de modo que o termo de correlação deveria ser reescrito como:

$$H_{corr} = \sum_{m\sigma} U n_{m\sigma} n_{m-\sigma} + \sum_{m \neq n} 1/2 (U-J) n_{m\sigma} n_{n\sigma}$$

$$H_{\text{corr}} = \sum_{mn\sigma} U n_{m\sigma} n_{n-\sigma} \quad (\text{IC.4a})$$

$$H_{\text{corr}} = \sum_{mn\sigma} U c_{m\sigma}^* c_{m\sigma} c_{n-\sigma}^* c_{n-\sigma} \quad (\text{IC.4b})$$

onde :
$$U = \int |\varphi_d(r_1)|^2 |\varphi_d(r_2)|^2 \frac{e^2}{|r_{12}|} d\tau_1 d\tau_2$$

neste caso está sendo desprezado a energia de correlação dos elétrons livres e a repulsão entre os estados de elétron livres e os estados "d", pois elas são muito menores que o efeito de interação entre os estados "d".

O quarto termo representa a interação s-d

$$H_{s-d} = \sum_{K\sigma} V_{dK} (c_{K\sigma}^* c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^* c_{K\sigma}) \quad (\text{IC.5})$$

este termo da Hamiltoniana é o elemento de matriz que "mistura" o estado "d" e os elétrons de condução, ou seja, destrói-se um elétron com momento K e spin σ da banda de condução e cria-se um elétron no estado "d", ou vice-versa. O valor médio de H_{s-d} fornece a probabilidade de ocorrer tais transições.

Considerando a Hamiltoniana (IC.1) na aproximação de Hartree-Fock e usando o método de funções de Green, Anderson obteve a densidade de estados para os estados virtuais:

$$\rho_{d\sigma}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(E - E_d + U \langle n_{d-\sigma} \rangle)^2 + \Delta^2} \quad (\text{IC.6})$$

onde: $\Delta = \pi \langle V_{dK}^2 \rangle \rho(E)$ é a "largura" do estado virtual

O número médio de elétrons "d" com spin σ , pode ser determinado integrando sobre os níveis de energia E_n abaixo do nível de Fermi :

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \frac{\Delta}{(E - E_d + U \langle n_{d-\sigma} \rangle)^2 + \Delta^2} dE \quad (\text{IC.7a})$$

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \left(\frac{E_d + U \langle n_{d,-\sigma} \rangle - E_F}{\Delta} \right) \quad (\text{IC.7b})$$

Pode-se agora fazer esta solução auto-consistente, resolvendo simultaneamente as equações para os dois possíveis estados de spin:

$$\langle n_{d,+} \rangle = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \left(\frac{E_d + U \langle n_{d,-} \rangle - E_F}{\Delta} \right) \quad (\text{IC.8a})$$

$$\langle n_{d,-} \rangle = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \left(\frac{E_d + U \langle n_{d,+} \rangle - E_F}{\Delta} \right) \quad (\text{IC.8b})$$

Estas equações, (IC.8a) e (IC.8b), são as equações fundamentais para o método de auto-consistência. Para entender o seu significado mostramos na Fig.IC.1 um caso magnético típico, onde os dois estados virtuais são mostrados como função da distribuição da densidade de estado $\rho_{d\sigma}(E)$, centrado em sua energia auto-consistente ($E_{d\sigma} = E_d + U \langle n_{d,-\sigma} \rangle$) e com largura de banda 2Δ .

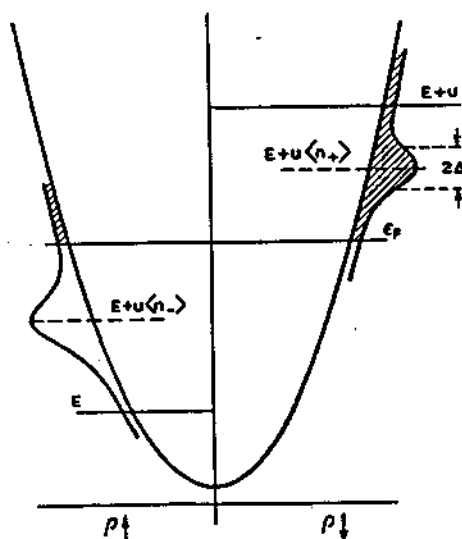


Fig.IC.1 - Distribuição de densidade de estado no caso magnético. As saliências em $E_d + U \langle n_+ \rangle$ e $E_d + U \langle n_- \rangle$ representam os estados virtuais "d" com largura 2Δ . (ref [30])

Anderson mostrou que plotando $\langle n_{d+} \rangle$ em função de $\langle n_{d-} \rangle$, equações (IC.8a) e (IC.8b), existe a possibilidade de soluções magnéticas e não magnéticas. Isto é mostrado na Fig.IC.2a e Fig.IC.2b, onde foi usado $E_F - E_d = U/2$ e $U/\Delta = 5$ e 1 respectivamente. Pode-se notar que para U/Δ pequeno (Fig IC.2b) há apenas uma solução $\langle n_{+} \rangle = \langle n_{-} \rangle = 1/2$, ou seja, é um caso não magnético. Mas se U é grande (Fig.IC.2a), três soluções são possíveis, uma delas $\langle n_{+} \rangle = \langle n_{-} \rangle = 1/2$ e duas outras soluções tal que $\langle n_{+} \rangle \neq \langle n_{-} \rangle$, o que resulta em um momento magnético localizado ($\mu = (\langle n_{+} \rangle - \langle n_{-} \rangle) \mu_B$).

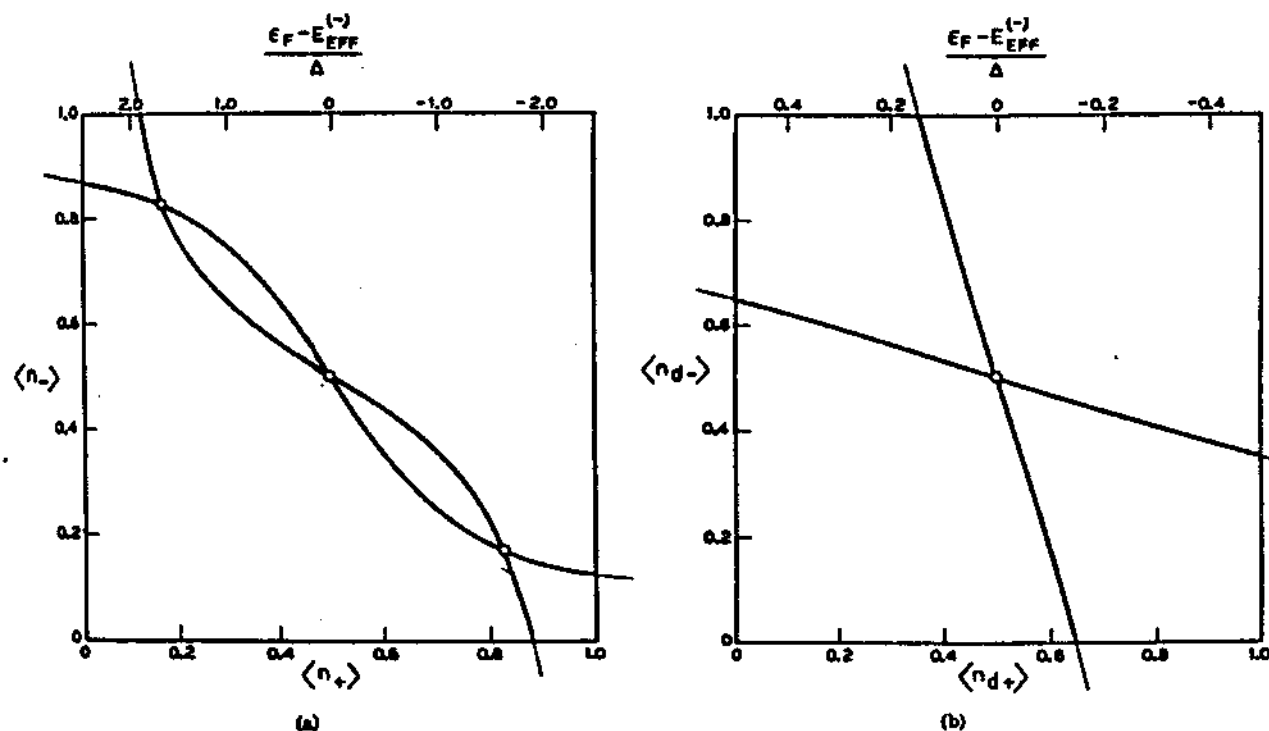


Fig.IC.2 - $\langle n_{+} \rangle$ vs $\langle n_{-} \rangle$; (a) caso magnético : $E_F - E_d = U/2$ e $U/\Delta = 5$; (b) caso não magnético: $E_F - E_d = U/2$ e $U/\Delta = 1$

Para os metais de transição do grupo do Fe, diluídos em metais não magnéticos como Cu, Au e Ag, $U \approx 10\text{eV}$ e $\Delta = \pi \langle V_{dk}^2 \rangle \rho(E)$ é estimado entre 2-5eV^[30] de modo que U/Δ varia entre 2 e 5 e ambos os comportamentos (momento localizado ou não) são esperados, dependendo da diferença entre a energia de Fermi e a energia do nível "d". Para impurezas de terras-raras, $U \approx 15\text{eV}$ e $\langle V^2 \rangle \approx 1\text{eV}$, portanto U/Δ é grande e apenas o caso magnético é esperado^[30] razão pela qual as terras-raras apresentam momento localizados quase que invariavelmente.

1.D - "g-shift" e alargamento térmico (Razão de Korringa)

Através do modelo de Anderson, vimos que os íons de terras-raras normalmente formam momentos localizados, quando diluídos em compostos metálicos. Devido à interação entre estes momentos localizados e os elétrons de condução, esperamos que as propriedades magnéticas deste íon sejam modificadas e assim, cause uma mudança no espectro de ressonância.

Nesta seção vamos estudar os mecanismos desta interação e sua contribuição ao espectro de R.P.E..

Zener ^[31] propôs um modelo para os metais de transição ferromagnéticos assumindo que os elétrons "d" são localizados e os "s" itinerantes. Este modelo é uma aproximação válida em primeira ordem para os metais de transição e certamente se aplica para os metais de terras-raras pois, os elétrons 4f das terras-raras são confinados em uma pequena distância do núcleo. Kasuya ^[32] desenvolveu esta Hamiltonina de Interação de Exchange entre os elétrons de condução e o momento localizado:

$$H_{sd} = - N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} J \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n] [(a_{\mathbf{k}\uparrow}^* a_{\mathbf{k}\uparrow} - a_{\mathbf{k}\downarrow}^* a_{\mathbf{k}\downarrow}) S_{nz} + a_{\mathbf{k}\uparrow}^* a_{\mathbf{k}\downarrow} S_{n-} + a_{\mathbf{k}\downarrow}^* a_{\mathbf{k}\uparrow} S_{n+}] \quad (\text{ID.1})$$

Esta hamiltoniana representa a interação de exchange entre os elétrons de condução e os elétrons localizados e é chamada de Hamiltoniana de interação s-d.

Considerando apenas termos de primeira ordem (termos diagonais) na Hamiltoniana s-d teremos:

$$H_{sd} = - N^{-1} J(0) (a_{\mathbf{k}\uparrow}^* a_{\mathbf{k}\uparrow} - a_{\mathbf{k}\downarrow}^* a_{\mathbf{k}\downarrow}) \sum_n S_{nz} \quad (\text{ID.2})$$

$$H_{sd} = - N^{-1} J(0) (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \sum_n S_{nz}$$

Observe que se $(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$ aumenta, a energia decresce, ou seja, se os elétrons de condução estão polarizados (ferromagneticamente) obtém-se um estado de menor energia.

Assim o termo diagonal para energia dos elétrons ao nível de Fermi será:

$$E_{\pm} = (\hbar^2/2m)k_{\pm}^2 \mp N^{-1} J(0) \sum_n S_{nz} \quad (\text{ID.3})$$

onde k_{+} e k_{-} representam o vetor de onda do elétron com spin + e spin -, respectivamente, e estão relacionados com n_{+} e n_{-} por ^[33]:

$$n_{\pm} = (V / 6\pi^2) k_{\pm}^3 \quad (\text{ID.4})$$

Denotando por k o vetor de onda do estado não polarizado e n o número de elétrons tal que $2n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$

$$n = (V / 6\pi^2) k^3 \quad (\text{ID.5})$$

Assumindo que na presença de um estado localizado, o vetor de onda do elétron é dado por:

$$k_{\pm} = k \pm \Delta k \quad (\text{ID.6})$$

então, substituindo (ID.6) em (ID.3) e (ID.4), considerando apenas termos de primeira ordem em Δk :

$$E_{\pm} = (\hbar^2 / 2m) (k^2 \pm 2k\Delta k) \mp N^{-1} J(0) \sum_n S_{nz} \quad (\text{ID.7})$$

$$n_{\pm} = (V / 6\pi^2) (k^3 \pm 3k^2\Delta k)$$

Considerando que ao nível de Fermi $E_{+} = E_{-}$, tem-se:

$$(\Delta k / k) = (J(0) / 2 N E_F) \sum_n S_{nz}$$

Assim a diferença entre o número de elétrons com spin + e elétrons com spin - será:

$$(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = (3nJ(0)/NE_F) \sum_n S_{nz} \quad (\text{ID.8})$$

ou reescrevendo em termos de densidade de estado :

$$(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = 2 J(0) n(E_F) \sum_n S_{nz} \quad (\text{ID.9})$$

Uma observação "direta" desta polarização pode ser obtida pelo experimento de R.P.E. (Ressonância Paramagnética Eletrônica) da impureza: considerando um campo uniforme H , na direção z , o termo Zeeman da Hamiltoniana do sistema impureza + elétrons de condução, pode ser expresso como :

$$H_Z = g_d \mu_B \sum_n S_{nz} H + g_s \mu_B \sum_k \frac{1}{2} (a_{k\uparrow}^* a_{k\uparrow} - a_{k\downarrow}^* a_{k\downarrow}) H \quad (\text{ID.10})$$

onde o primeiro termo é o efeito Zeeman para a impureza e o segundo é o efeito Zeeman dos elétrons de condução. Esta Hamiltoniana pode ser reescrita usando a eq (ID.9):

$$H_Z = (g_d + g_s J n(E_F)) \mu_B \sum_n S_{nz} H \quad (\text{ID.11})$$

Isto implica que a separação dos níveis de Zeeman é determinado por $g_d + g_s J n(\epsilon_F)$, o que resulta em um deslocamento na posição da linha de ressonância:

$$\Delta g = g_s J(0) n(\epsilon_F) \quad (\text{ID.12})$$

sempre positivo, uma vez que, no modelo proposto por Zener, a interação entre impureza magnética e elétrons de condução é do tipo ferromagnética. No entanto, resultados experimentais apresentaram Δg tanto positivos quanto negativos. Estes resultados motivaram Kondo a propor um outro mecanismo de interação.

Seguindo o modelo proposto por Anderson, Kondo^[34] mostrou que o termo de mistura covalente, entre os elétrons de condução e o momento localizado (V_{sd}), pode ser representado como uma interação de exchange, mas com sinal negativo, ou seja, com carácter antiferromagnético.

Usando teoria de perturbação de segunda ordem, Kondo mostrou que este termo de mistura covalente pode ser escrito como uma Hamiltoniana efetiva :

$$H = N^{-1} \sum_{nkk'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_n} A_0 P_1(\cos\theta_{kk'}) (2s_0 \cdot \mathbf{S}_n) a_k^* a_{k'} \quad (\text{ID.13})$$

onde :

$$A_0 = \frac{V_0^2}{2S} \left(\frac{1}{E_- - E_m} + \frac{1}{E_m - E_+} \right) \quad (\text{ID.14})$$

que é positivo, $E_- - E_m$ é a energia necessária para um elétron da banda de condução passar a ocupar um estado localizado "m" e $E_m - E_+$ é a energia necessária para um elétron localizado passar para a banda de condução.

Levando em conta então, o termo de exchange direto eq.(ID.1) e o termo de "mistura covalente" eq.(ID.13) a expressão para o Δg será:

$$\Delta g = g_s n(\epsilon_F) (J_0 - A_0) = g_s n(\epsilon_F) J_{\text{eff}} \quad (\text{ID.15})$$

Nota-se que J_{eff} pode ser positivo (interação ferromagnético) ou negativo (interação antiferromagnética) dependendo da interação dominante (exchange ou "mistura covalente"). Observe que, se o estado virtual (localizado) está muito próximo do nível de Fermi, o termo covalente é dominante, e consequentemente Δg será negativo!

A interação s-d (ID.1) é também responsável pelo alargamento térmico das linhas de R.P.E.. Korringa^[35] calculou o alargamento da linha de Ressonância Magnética Nuclear (R.M.N.), cujo modelo transposto para a R.P.E., porpõe que a interação H_{sd} induz uma transição no spin da impureza magnética com $\Delta S^z = \pm 1$, espalhando um elétron inicialmente com vetor de onda k e spin $+\sigma$ para k' e spin $-\sigma$.

Para $K_B T \gg g\mu_B H$, a probabilidade de transição de S_z por unidade de tempo é^[25,36] :

$$(2\pi/h) \{ -(J/N) \exp [i(k' - k) \cdot R_n] [(S + M_S) (S \pm M_S + 1)]^{1/2} \}^2 \times \delta (\epsilon_k - \epsilon_{k'}) \quad (ID.16)$$

Somando sobre todos os estados k ocupados e k' desocupados, obtém-se :

$$W = (2\pi/h) (J n(\epsilon_F))^2 (S^2 + S - M^2 \pm M) K_B T \quad (ID.17)$$

cuja dependência em T indica que a transição é induzida por elétrons termicamente excitados. Usando a aproximação de regime isotérmico^[23], o tempo de relaxação longitudinal é dado pela expressão ^[25,36] :

$$T_1^{-1} = (\pi / h) (J n(\epsilon_F))^2 K_B T \quad (ID.18)$$

usualmente chamada de razão de Korringa.

Uma vez que neste processo de relaxação a interação s-d é isotrópica e que T_1 independe do campo magnético aplicado, temos que os tempos de relaxação transversal (T_2) e longitudinal (T_1) são iguais^[25]. E a largura de linha ΔH ($h / g \mu_B T_2$) é dada por:

$$\Delta H = a + b T \quad (ID.19)$$

onde :

a : é a largura de linha residual, que depende das interações entre as impurezas, de defeitos que podem provocar inomogenidades no campo interno e da concentração da impureza e b é dado por :

$$b = (\pi K_B / g \mu_B) (J n(\epsilon_F))^2$$

IE - INTERAÇÃO RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida)

Na seção anterior, observamos que ao considerarmos apenas os termos de primeira ordem na interação entre o momento localizado e os elétrons de condução (hamiltoniana s-d), obtém-se uma polarização uniforme dos elétrons de condução, proporcional ao produto do parâmetro de troca efetivo e a densidade de estados ao nível de Fermi (eq.ID.9). A polarização uniforme é um resultado que contradiz a intuição física do problema, pois, espera-se que à medida que o elétron de condução se afaste do momento localizado, esta polarização diminua. Este resultado sugere a necessidade de considerar termos de perturbação de ordem elevada.

Ruderman e Kittel^[37] calcularam os termos de segunda ordem para a energia usando a Hamiltoniana s-d (eq. ID.1) como perturbação. Cálculos similares foram feitos por Kasuya^[32] e Yosida^[38] usando teoria de perturbação para as funções de onda.

A contribuição de segunda ordem na energia perturbada é obtida por uma virtual excitação do elétron k' para um estado k vazio :

$$H^{(2)} = -N^{-2} \sum_k \sum_{k' \neq k} \sum_n \sum_m J^2 \exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{nm}] / (E_k - E_{k'}) [2S_{nz}S_{mz} (f_k^+ (1-f_k^-) + f_{k'}^- (1-f_{k'}^-)) + S_{m+}S_{n-} f_k^- (1-f_k^+) + S_{m-}S_{n+} f_k^+ (1-f_k^-)] \quad (IE.1)$$

que pode ser reescrito como:

$$H^{(2)} = -2N^{-2} \sum_n \sum_m [\sum_k \sum_{k' \neq k} J^2 S_{nz}S_{mz} + \sum_k \sum_{k' \neq k} J^2 (S_{nx}S_{my} + S_{ny}S_{mx})] \times f_k \exp(i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)) / (E_k - E_{k'}) \quad (IE.2)$$

Considerando :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$$

$$E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$$

f_k : a função distribuição de fermi em $T=0$

E somando sobre k obtemos:

$$N^{-1} \sum_{kq} f_k e^{iq \cdot \mathbf{R}} / (E_{k-q} - E_k) = n(\varepsilon_F) / 4 \sum_q H(q) e^{iq \cdot \mathbf{R}} \quad (IE.3)$$

onde :

$$H(q) = 1 + ((4k_F^2 - q^2) / 4k_F q) \ln |(q+2k_F)/(q-2k_F)|$$

Introduzindo a equação (IE.3) em (IE.2), pode-se reescrevê-la como :

$$H = -\sum_n \sum_m J(\mathbf{R}) S_n \cdot S_m \quad (\text{IE.4})$$

onde :

$$J(\mathbf{R}) = (2J^2 n(\epsilon_F) / 4N) \sum_q H(q) e^{iq \cdot \mathbf{R}} \quad (\text{IE.5})$$

Este tipo de interação é chamado de interação RKKY e pode ser interpretada como uma interação indireta entre os momentos localizados, via a interação de exchange com elétrons de condução, ou seja, via polarização dos elétrons de condução.

A dependência desta interação com a distância pode ser observada examinando o parâmetro J . Para isto é necessário estimar a somatória em q :

$$\sum_q H(q) e^{iq \cdot \mathbf{R}} = (\Omega/4\pi^2 iR) \int_{-\infty}^{\infty} q H(q) \exp(iqR) dq \quad (\text{IE.6})$$

Esta integral foi resolvida por Van Vleck^[39] usando a integração no plano complexo e o parâmetro de exchange $J(\mathbf{R})$ pode ser então reescrito como:

$$J(\mathbf{R}) = 6\pi z J^2 n(\epsilon_F) \left[\frac{\cos 2k_F R}{(2k_F R)^3} - \frac{\sin 2k_F R}{(2k_F R)^4} \right] \quad (\text{IE.7})$$

onde :

z : é o número de elétrons de condução por unidade de volume

$n(\epsilon_F)$: a densidade de estado ao nível de Fermi

Pode-se observar que a interação decai com R^3 para grandes valores de R e oscila com período $(2k_F)^{-1}$, o que significa que a polarização induzida nos elétrons de condução não é uniforme. Deste modo Δg , eq(ID.15), deverá ser corrigido pela expressão (IE.7), o que resulta em uma diminuição em seu valor, coerente com os dados obtidos experimentalmente.

IF - EFEITO KONDO - MÍNIMO NA RESISTIVIDADE

Em grande número de ligas magnéticas diluídas, como Cu, Ag, Au, Mg com Cr, Mn e Fe, a curva de resistividade em função da temperatura apresenta um mínimo bastante pronunciado, em temperaturas na ordem de 10K.

Observa-se experimentalmente, que estas ligas apresentam uma forte dependência da susceptibilidade com a temperatura, ou seja, apresentam momento localizado e, em ligas que não apresentam dependência da susceptibilidade com a temperatura, o mínimo não é observado. Isto mostra que o mínimo na resistividade é consequência direta da interação entre o spin localizado e os elétrons de condução.

Kondo^[40] tratou o problema do espalhamento dos elétrons de condução pela impureza considerando a Hamiltoniana de interação s-d (ID.1) como um potencial de perturbação, assumindo que J pode ter valores tanto positivos quanto negativos, ao considerar o termo de "mistura covalente" (seção I.D). Mostrou assim que a contribuição à resistividade, devido ao espalhamento dos elétrons de condução pela impureza é :

$$R = xR_m [1 + 4Jn(\epsilon_F) \ln(k_B T/D)] \quad (\text{IF.1})$$

onde :

$$R_m = (2\pi n(\epsilon_F) m / zNe^2 \hbar) J^2 S (S + 1)$$

$n(\epsilon_F)$: densidade de estado ao nível de Fermi

D : largura da banda de condução

x : concentração da impureza

Se J é negativo (interação antiferromagnética), a eq. (IF.1) representa uma contribuição predominante na resistividade na região de baixa temperatura. Assumindo que nos metais a resistividade é dada pela soma da eq. (IF.1), com os termos devido à rede, aT^5 , e o termo de resistividade residual, xR_a , devido a outros processos de espalhamento com impurezas, teremos:

$$R = aT^5 + xR_a + xR_m [1 + 4J n(\epsilon_F) \ln(k_B T/D)] \quad (\text{IF.2})$$

Derivando a expressão acima, com relação a temperatura, obtém-se que a curva de resistividade versus temperatura apresenta um mínimo ($dR/dT=0$), para temperatura $T_{\min}$ dada por :

$$T_{\min} = (4 |J| n(\epsilon_F) R_M / 5a)^{1/5} x^{1/5} \quad (\text{IF.3})$$

Esta dependência de $T_{\min}$ com a concentração, já era conhecida experimentalmente e mostra a boa concordância da teoria de Kondo com os resultados experimentais existentes. A Fig IF.1, mostra uma comparação entre os dados experimentais e a curva teórica, da resistividade como função da temperatura para ligas de Au:Fe.

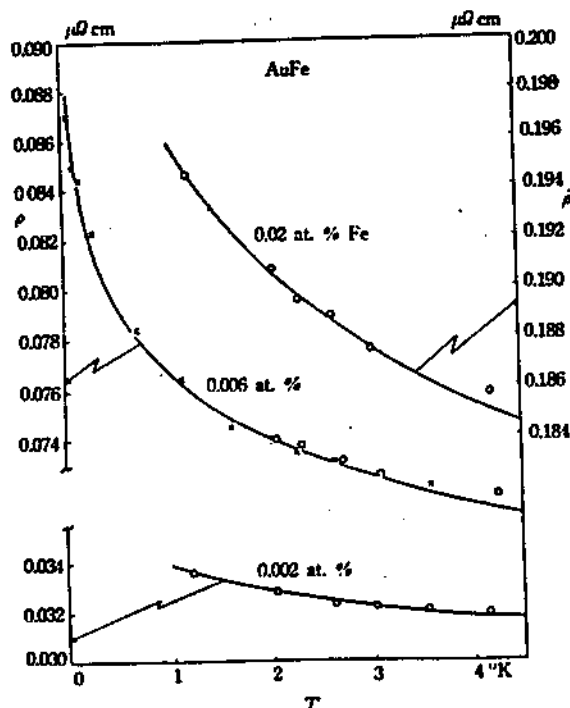


Fig IF.1 - Comparação entre os dados experimentais e a curva teórica da resistividade vs. temperatura para ligas diluídas de Au:Fe (ref [40])

Assim como Au:Fe vários sistemas mostraram um aumento logarítmico na resistividade com o decréscimo da temperatura, em um substancial intervalo de temperatura, em acordo com a teoria de Kondo, porém na eq. IF.1 observa-se uma divergência quando a temperatura tende a zero.

Primeiramente é importante notar que a eq. IF.1 representa apenas os dois primeiros termos de uma expansão, e outros termos de mais alta ordem podem vir a ser importantes com o decréscimo da temperatura. Usando o método de soma infinita de Abrikosov, Kondo^[41] mostrou que a resistividade em sistemas diluídos pode ser reescrita como :

$$R = xR_m / [1 - 2Jn(\epsilon_F)\ln(k_B T/D)]^2 \quad (\text{IF.4})$$

Note que a eq. IF.1 representa os dois primeiros termos da expansão em $2Jn(\epsilon_F)\ln(k_B T/D)$ desta equação. Para $J > 0$ a resistividade decresce monotonicamente e tende a zero com $T \rightarrow 0$, mas para $J < 0$, ela diverge para T igual a :

$$T_K = (D/K_B) \exp (-1/2|J|n(\epsilon_F)) \quad (\text{IF.5})$$

denominada temperatura de Kondo, esta divergência indica um colapso na teoria de perturbação, refletindo a importância de uma análise mais detalhada nos conceitos físicos envolvidos. No entanto, para temperaturas usuais, este modelo explica razoavelmente bem o comportamento da resistividade, bem como de outras grandezas físicas, como a susceptibilidade magnética, thermopower e calor específico^[41].

CAPÍTULO II

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste capítulo, descrevemos de maneira resumida os diagramas de fase para os sistemas Ce-Al, La-Al e La-Ce e os resultados de análise de difração de raio-X, para os compostos Ce_3Al e La_3Al , encontrados na literatura. Apresentamos também um resumo das propriedades magnéticas, térmicas e de transporte do composto $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$.

Na última seção descrevemos os métodos de preparação e caracterização das amostras, comparando os resultados com os encontrados na literatura e que foram descritos nas seções anteriores.

IIA. - Diagramas de fase e cristalografia.

O diagrama de fase para o sistema Ce-Al, mostrado na Fig II.1 , apresenta cinco compostos intermetálicos^[42] : Ce_3Al e CeAl_2 que se formam congruentemente em 655°C e 1480°C respectivamente, CeAl e $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ formados periteticamente em 845°C e 1235°C respectivamente e CeAl_3 formado peritectoidamente em 1135°C .

Três reações eutéticas ocorrem neste sistema: $\text{L} \Leftrightarrow \text{Ce} + \beta\text{-Ce}_3\text{Al}$ ($\cong 11$ at% de Al), $\text{L} \Leftrightarrow \beta\text{-Ce}_3\text{Al} + \text{CeAl}$ ($\cong 30$ at% de Al), $\text{L} \Leftrightarrow \text{Al} + \beta\text{-Ce}_3\text{Al}_{11}$ ($\cong 96$ at% de Al), com temperatura eutética de 580°C , 645°C e 640°C respectivamente.

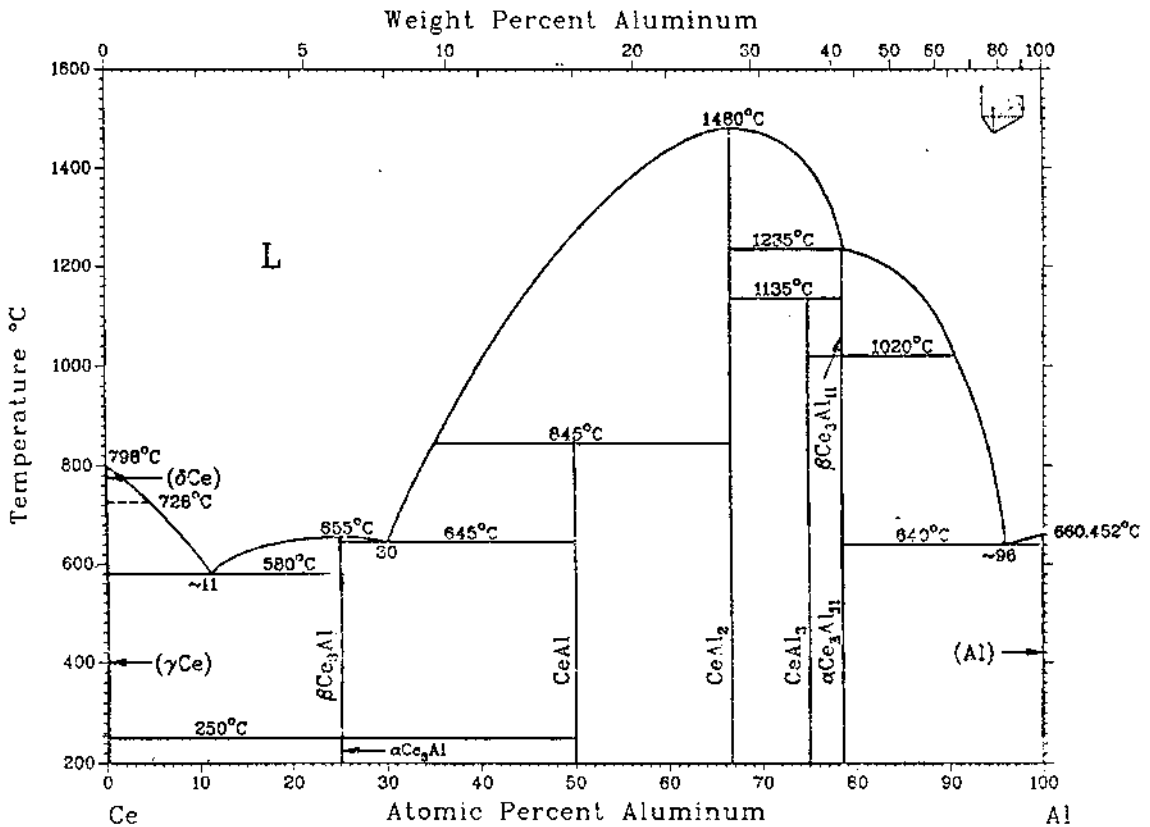


Fig (II.1) - Diagrama de fase para o sistema Ce-Al (ref [42])

O composto Ce_3Al apresenta duas fases: uma hexagonal, $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$, estável abaixo de 250°C e outra cúbica, $\beta\text{-Ce}_3\text{Al}$, que é estável em alta temperatura. Sua estrutura cristalográfica, determinada por Vucht^[6], é mostrada na Tab (II.1) abaixo.

Composto	estrutura	parametro de rede (Å)	principais distâncias interatômicas (Å)	formula(s) unitárias por célula
$\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$	hexagonal (Ni_3Sn)	$a = 7.043$ $c = 5.451$ $c/a = 0.774$	Ce-Ce — 3.43 Ce-Al — 3.46 Ce-Al — 3.70	2
$\beta\text{-Ce}_3\text{Al}$	cúbico (Cu_3Au)	$a = 4.985$	Ce-Ce — 3.43 (Ce-Ce = Ce-Al)	1
La_3Al	hexagonal (Ni_3Sn)	$a = 7.195$ $c = 5.503$ $c/a = 0.77$	-	2

Tab II.1- Estrutura cristalográfica para os compostos Ce_3Al e La_3Al , referências [6] e [43]

O diagrama de fase de La-Al, mostrado na Fig II.2, é caracterizado por seis compostos intermetálicos^[42] : $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ e LaAl_2 que são formados congruentemente em 1240°C e 1405°C respectivamente, LaAl_3 formado peritectoidalmente em 1170°C , LaAl_x estável apenas em alta temperatura (1090°C a 1240°C), LaAl e La_3Al que são formados periteticamente em 873°C e 550°C respectivamente.

Três reações eutéticas são apresentadas pelo sistema : $\text{L} \Leftrightarrow \text{La} + \text{La}_3\text{Al}$ ($\cong 23.3$ at% de Al), $\text{L} \Leftrightarrow \text{La}_3\text{Al}_{11} + \text{LaAl}_x$ ($\cong 76$ at% de Al), $\text{L} \Leftrightarrow \text{Al} + \text{La}_3\text{Al}_{11}$ ($\cong 97$ at% de Al), com temperatura eutética de 547°C , 1224°C e 640°C respectivamente.

O composto La_3Al apresenta uma única fase hexagonal, não sendo encontrada a fase cúbica como no caso de Ce_3Al . A estrutura cristalográfica deste composto foi determinada por Buschow^[43] como sendo hexagonal do tipo Ni_3Sn . Iandelli, em trabalho publicado anteriormente, atribuiu ao composto uma estrutura cúbica (veja discussão da referência [43] e suas referências), mas nossos dados concordam com a estrutura obtida por Buschow, cujo parametros são listados na Tab II.1.

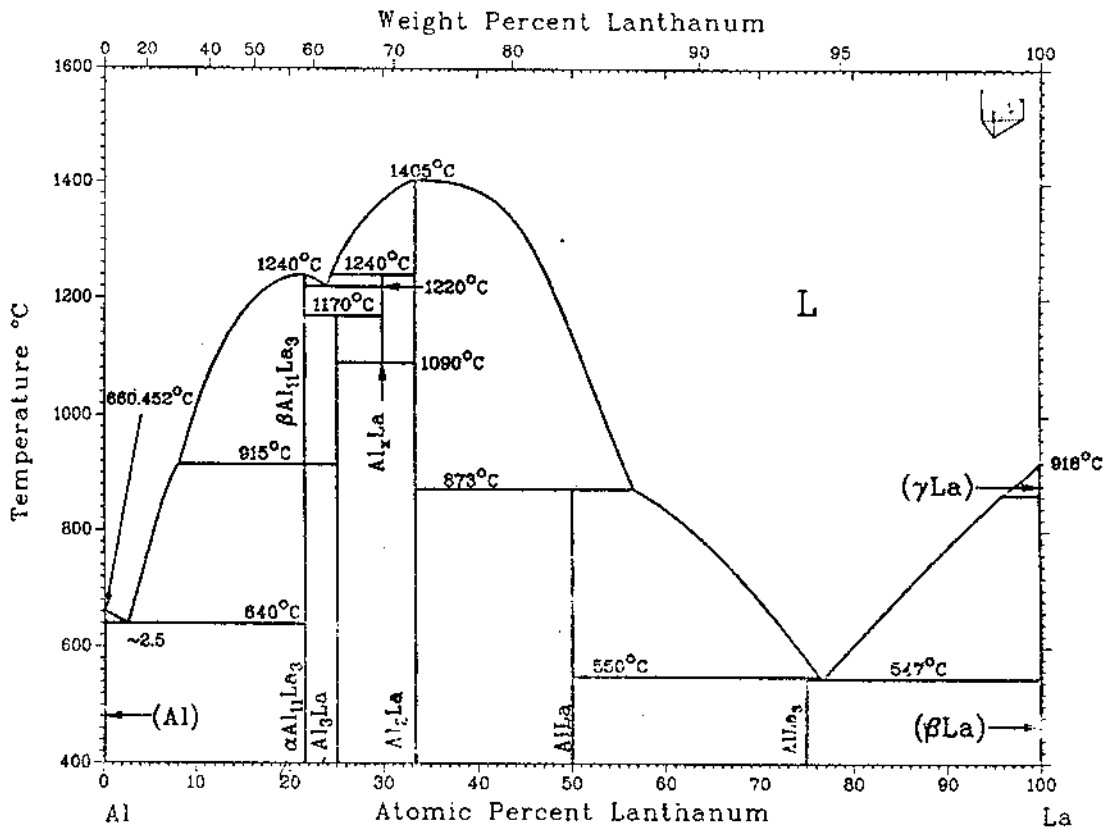


Fig II.2 - Diagrama de fase de La-Al.(ref [42])

Essencialmente o diagrama de fase do sistema Ce-La é baseado nas transformações sólido-líquido e fcc-bcc^[42], mostrando que Ce e La formam uma série contínua de soluções sólidas, ou seja, o La apresenta solubilidade total ao Ce.

IIB. - Ce_3Al : Propriedades magnéticas, térmicas e de transporte.

Em 1970 Van Daal e Buschow^[44], mediram a resistividade do composto $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ em função da temperatura e encontraram dois picos, um ao redor de 80K e outro ao redor de 4K. Na época ambos foram atribuídos a efeitos de campo cristalino.

Medidas mais recentes^[5,45-47] de resistividade, thermopower, susceptibilidade magnética, magnetização e calor específico, revelaram que o composto $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ apresenta uma transição antiferromagnética com $T_N = 2.7\text{K}$ e uma anomalia, acompanhada de uma histerese na temperatura, ao redor de 100K.

Sakurai et al.^[46], através do estudo de difração de raio-X em função da temperatura, encontraram que a transição de alta temperatura seria isomórfica (isoestrutural) com variações de 0.4% e 1.0% para os parâmetros de rede, a e c da célula hexagonal, respectivamente, o que corresponde a uma variação de 1.8% no volume da célula. No entanto, Lawson et al.^[48] usando difração de neutrons encontraram para temperaturas abaixo de 100K uma estrutura monoclinica

Dados de XPS^[49] (X-ray photoemission spectroscopy) revelam presença de Ce^{4+} abaixo da transição de 100K e que a intensidade relativa $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, aumenta com a diminuição da temperatura, chegando a 12% em 4K.

Entre 3 e 20K a derivada da resistividade em relação a temperatura é negativa, e um mínimo bastante pronunciado é observado ($T_{\min} \cong 23\text{K}$), sugerindo a presença do efeito Kondo. Através dos dados de calor específico, Chen et al.^[5], encontraram para a temperatura de Kondo (T_K) o valor de 12K, que é da mesma ordem da temperatura de transição antiferromagnética, o que sugere uma forte competição entre Kondo e RKKY.

Efeitos de campo cristalino estão claramente presentes e exercem um papel fundamental nas propriedades físicas deste composto. Dados de susceptibilidade magnética e calor específico^[5,47] mostram uma boa concordância com um esquema de níveis formado por três dubletos (dubletos de Kramer), com "splitting" de campo cristalino na ordem de 65K para o primeiro estado excitado e de 130K para o segundo.

A determinação do coeficiente do calor específico eletrônico, γ , fica prejudicada devido a transição antiferromagnética, mas para $10 < T < 20\text{K}$, Chen et al.^[5] encontraram que o calor específico obedece razoavelmente bem a lei $c(T) = \gamma T + \beta T^3$ com $\gamma = 255 \text{ mJ/mol K}^2$, que é bem maior do que o encontrado para metais "normais", revelando o caracter Heavy-Fermion deste composto.

IIC - Preparação e caracterização das amostras.

Todas as amostras usadas em nossos experimentos são policristalinas, preparadas por fusão em forno de arco, em atmosfera de Argônio. Os materiais são fundidos em um cadinho de cobre, resfriado a água e, para obter uma melhor homogeneização do composto, a amostra é virada e refundida várias vezes. Neste caso, adotamos como padrão refundir a amostra três vezes. As amostras foram preparadas com massa na ordem de 200-300mg, e a perda de massa pode ser desprezada ($<0.1\%$).

Usamos como material de partida Ce(99,99%), La(99,99%), Gd(99,99%), Er(99,99%) e Al(99,999%) da Alfa/Johnson Mathey.

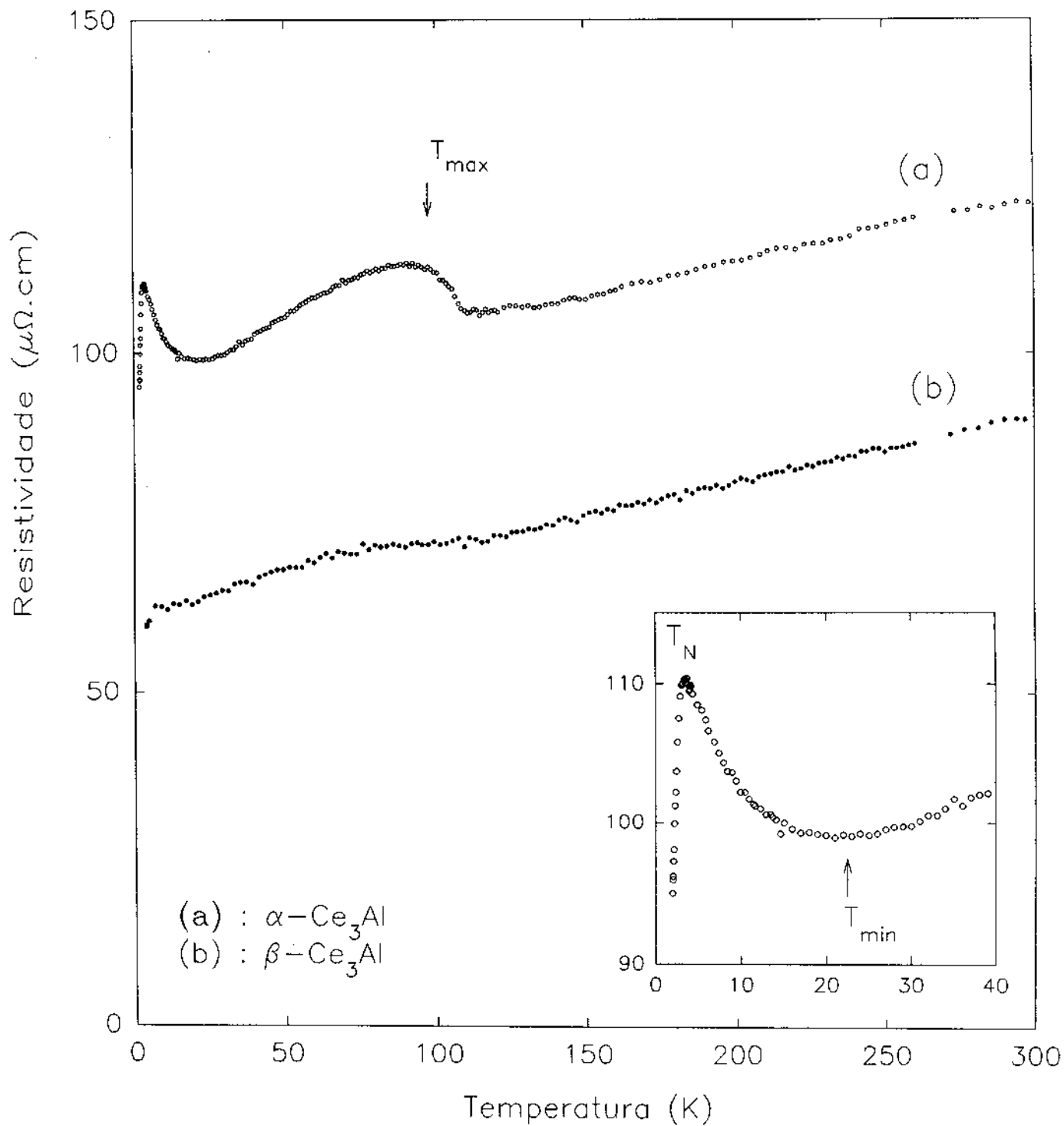
No caso dos compostos $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$, $0.01 \leq x \leq 0.07$, preparamos inicialmente uma liga mestre de La:Ce (10%) e depois diluimos com La até a concentração desejada. Para as amostras de R.P.E., preparamos ligas de La:TR (x%) e Ce:TR (x%), onde TR : Gd e Er e $x : 1\%$ e 2% respectivamente. A partir destas ligas preparamos, então, os compostos com a estequiometria desejada.

Todas as amostras foram seladas em tubo de pirex em atmosfera de argônio e submetidas a tratamento térmico. A fase α - Ce_3Al (hexagonal) é obtida diretamente da fusão e um tratamento térmico a $200^\circ C$ por 7 dias foi realizado para homogeneização da mesma. A estrutura cristalográfica foi confirmada por difração de raio-x, cujos dados encontrados estão na Tab II.2. A fase β - Ce_3Al (cúbica) foi obtida com tratamento térmico a $600^\circ C$ por 4 dias e um rápido resfriamento.

Na Fig II.3 apresentamos as curvas de resistividade obtidas para as duas fases, onde notamos para a fase α - Ce_3Al a transição ao redor 100K, o mínimo com $T_{min} \cong 23K$ e a queda abrupta na resistividade abaixo de 3K, caracterizando a transição antiferromagnética ($T_N = 2.7K$). Para a fase β - Ce_3Al , observamos um comportamento linear com a temperatura que é esperado para um metal "normal". Notamos também uma queda no valor da resistividade comparando com o valor para a outra fase, o que está de acordo com os dados encontrados na literatura^[46].

Composto	estrutura	parametro de rede (Å) (± 0.05)	tratamento térmico
α -Ce ₃ Al	hexagonal	a = 7.00 c = 5.42 c/a = 0.77	200°C, 7 dias
La ₃ Al	hexagonal	a = 7.16 c = 5.64 c/a = 0.79	amostra 1 400°C, 4 dias
La ₃ Al	hexagonal	a = 7.25 c = 5.65 c/a = 0.78	amostra 2 400°C, 4 dias + 500°C, 10 dias

Tab II.2 - Dados obtidos por difração de raio-x, para os compostos La₃Al e α -Ce₃Al.



FigII.3 - Resistividade vs. Temperatura , para as diferentes fases do composto Ce_3Al .

Inset : Detalhe da região de baixa temperatura para a fase $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$.

T_{N} : temperatura de Neel, T_{min} : mínimo associado ao efeito Kondo.

As amostras de $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ foram submetidas inicialmente a um tratamento térmico de 400°C por 4 dias. A análise metalográfica deste composto mostrou a existência de LaAl, precipitado primário, de uma fase eutética La-La₃Al e da fase La₃Al. Esta mistura de fases pode ser entendida se olharmos o diagrama de fase do La-Al (Fig II.2). Note que temos uma reação eutética com uma temperatura de 547°C e com 23,3% de Al, que está muito próxima da temperatura de formação do composto La₃Al (T=550°C).

Realizamos novo tratamento térmico neste composto, a 500°C por 10 dias, e nova análise metalográfica que revelou ainda a existência das outras fases (LaAl e o eutético La-La₃Al) porém, em menor quantidade.

Medidas de resistividade e R.P.E., realizadas posteriormente a ambos os tratamentos térmicos não apresentaram alterações significativas, mostrando assim que estamos medindo as propriedades da fase majoritária La₃Al, que é a fase de interesse.

Espectro de raio-x deste composto mostraram picos pouco intensos e alargados, o que dificulta a obtenção precisa dos parâmetros de rede. Podemos afirmar, no entanto, que a estrutura não é cúbica como encontrada por Iandelli, mas sim hexagonal de acordo com a determinada por Buschow^[43]. Os dados de raio-x para o La₃Al são apresentados na TabII.2.

Observamos também que as amostras sofrem um forte processo de oxidação se deixadas em atmosfera ambiente.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos e analisamos os dados de resistividade elétrica (ρ) e susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura para a série de compostos $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$, $0 \leq x \leq 1$. Apresentamos e analisamos também os dados de ressonância paramagnética eletrônica (R.P.E.) para $(La_{1-x-y}Ce_xTR_y)_3Al$, $0 \leq x \leq 0.07$, onde TR : Gd ($y=1\%$) e Er ($y=2\%$).

III.A. - Resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram realizadas usando o método de quatro pontas (D.C), descrito no apêndice - B. Os resultados obtidos para as amostras com $0 \leq x \leq 1$, para temperaturas entre 2 e 300K, são mostrados na Fig III.1.

A resistividade em temperatura ambiente apresenta um valor bastante alto ($\approx 120 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) e uma fraca dependência com a concentração de Ce, ao contrário do que acontece com a maioria dos composto a base de Ce (ou U)^[3,8,50], mostrando assim que o processo de espalhamento elétrons-fonons é predominante nesta região de temperaturas. Na região de baixa temperatura (Fig III.2a e III.2b), onde a contribuição de espalhamento elétrons-fonons pode ser desprezado, notamos um forte aumento no valor da resistividade com o aumento da concentração de Ce, que é atribuído ao espalhamento dos elétrons de condução pelos elétrons 4f do Ce (associado ao processo de flutuação de spin)^[3].

Para pequenas concentrações de Ce ($x \leq 0.04$) observamos uma transição supercondutora, com $T_C = 5.2 (\pm 0.1)$ K para $x = 0$ e que decai linearmente com a concentração.

Usando o modelo de Anderson, Coqblin e Schrieffer^[51] mostraram que a diminuição da temperatura de transição supercondutora ao introduzir o Ce pode ser escrita como :

$$\Delta T_C = \frac{\frac{1}{2} \pi n(\epsilon_F) J_{Ce}^2 4 j(j+1)}{K_B (2j+1)^2} \cdot x \quad (\text{III.1})$$

onde :

$n(\epsilon_F)$: densidade de estado ao nível de Fermi,

J_{Ce} : parametro de "exchange" entre o íon Ce e os elétrons de condução

j : momento angular total do íon Ce^{3+}

Observe que se $n(\epsilon_F) J_{Ce}^2$ é constante então ΔT_C é linear com a concentração, o que está em acordo com os resultados experimentais obtidos para $x \leq 0.04$ (inset fig III.2a).

Para concentrações acima de 0.04, observamos o aparecimento de um mínimo na resistividade em $T_{\min}$, característico de um sistema Kondo (single-ion). O comportamento de $T_{\min}$ em função da concentração é mostrado na Fig III.3. Assumindo que $T_{\min}$ reflete

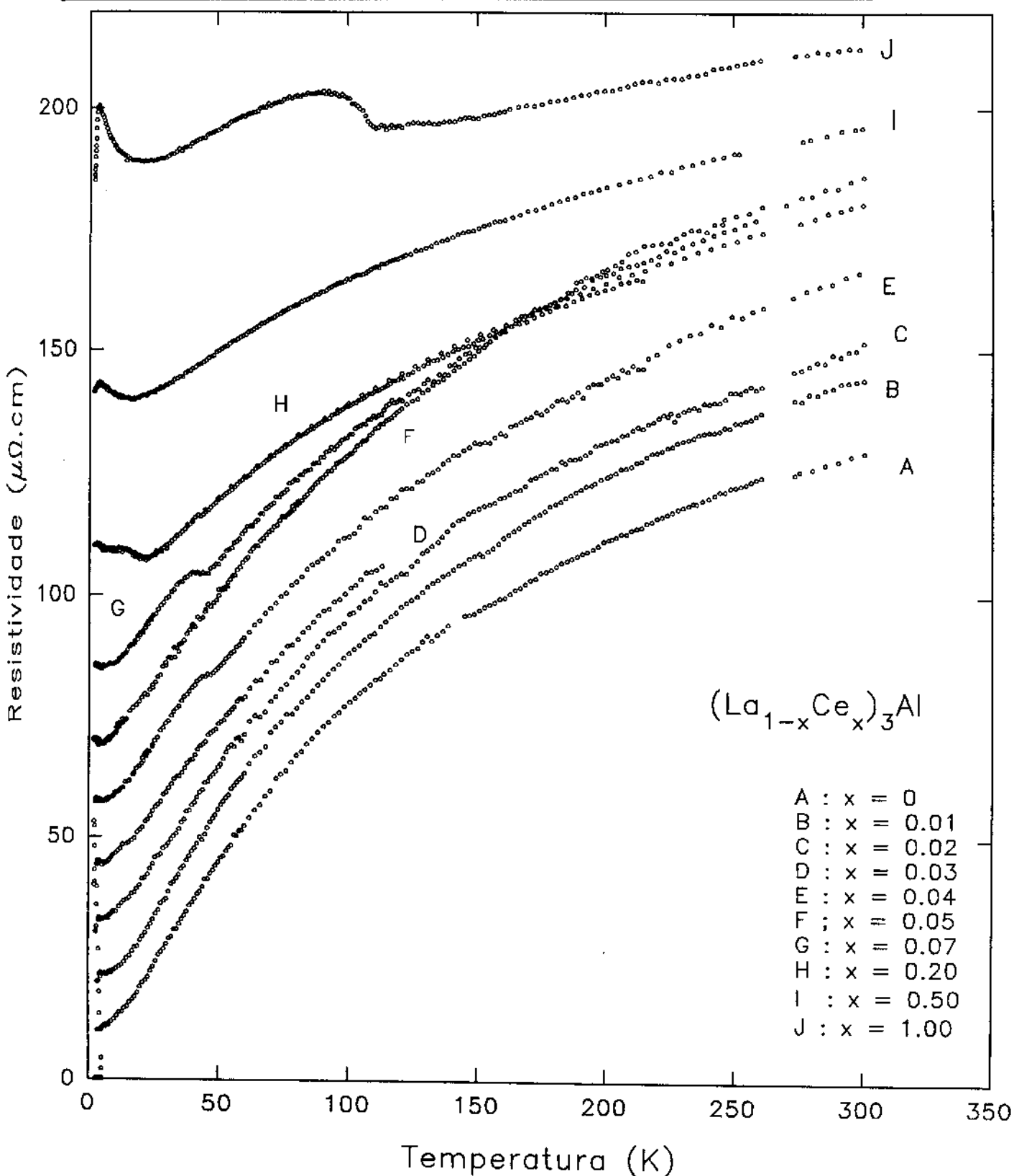


Fig III.1 - Resistividade vs. Temperatura para amostras de $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}$, $0 \leq x \leq 1$.

Obs. : O valor da escala de resistividade é para $x=0$, para as demais amostras foram somados $10\mu\Omega$ com relação à concentração anterior.

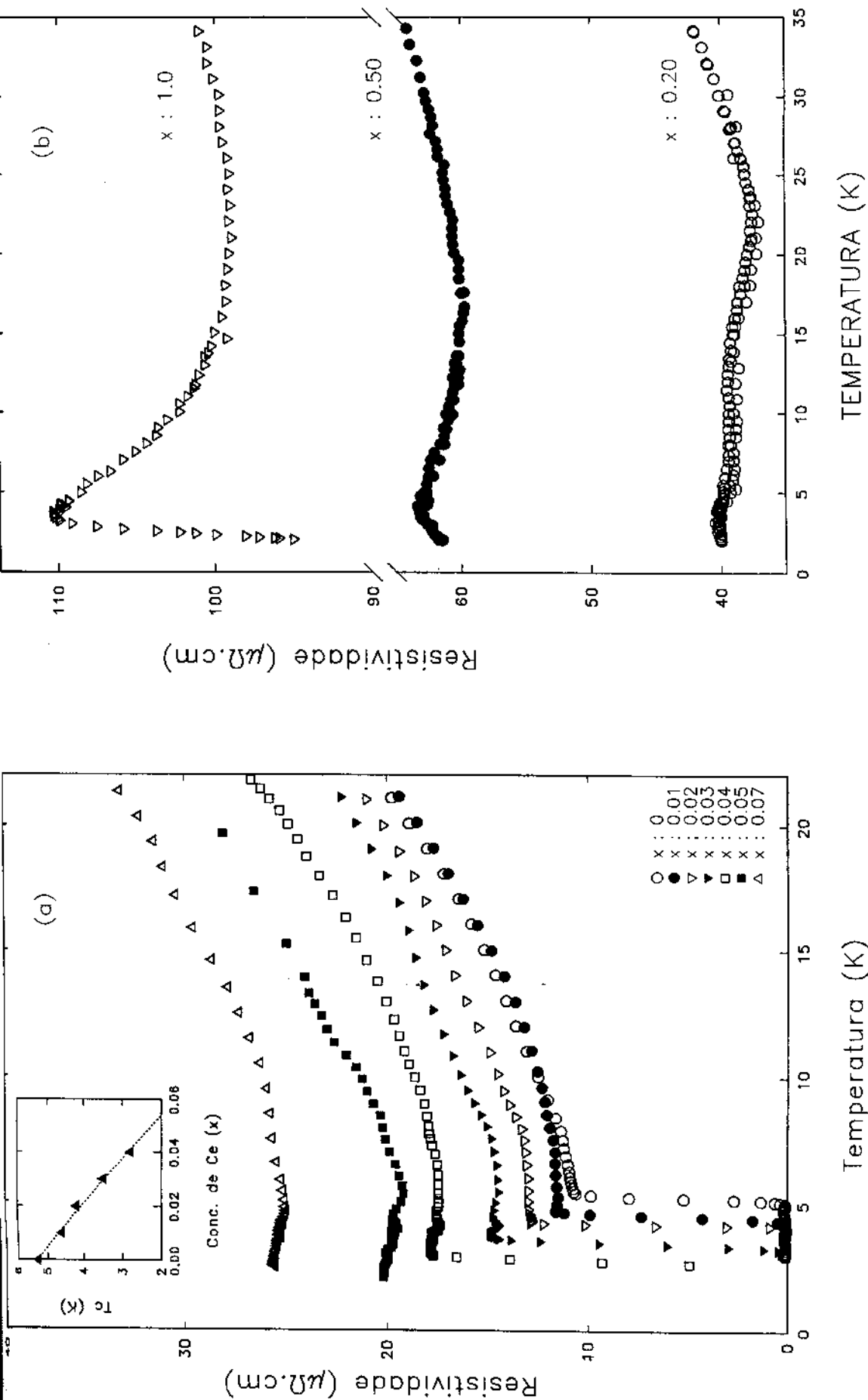


Fig. III.2 - Curvas de Resistividade vs. Temperatura para $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}$

(a) - Detalhe da região de baixa temperatura para $0 \leq x \leq 0.07$. Inset : temperatura de transição supercondutora vs. concentração de Ce.

(b) - Detalhe da região de baixa temperatura para $0.02 \leq x \leq 1$.

qualitativamente o comportamento da temperatura de Kondo (T_K)^[52] do sistema, e assumindo $T_K = 12\text{K}$ para o $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ ^[51], obtemos para o composto diluído ($0.04 \leq x \leq 0.07$) $T_K \approx 2.8\text{K}$, essencialmente constante neste intervalo de concentração.

Na região de alta concentração de Ce, observamos o aparecimento de um máximo ($T \approx 3\text{K}$), associado à transição antiferromagnética, com $T_N = 2.7\text{K}$ para $x = 1$ (em concordância com os resultados obtidos por susceptibilidade magnética, ver seção IIIB).

Na Fig.III.4 apresentamos o comportamento da temperatura de transição supercondutora T_C , da temperatura de Kondo T_K e da temperatura de Neel T_N (obtida por J. Sakurai et al^[47] através de medidas de calor específico), em função da concentração de Ce.

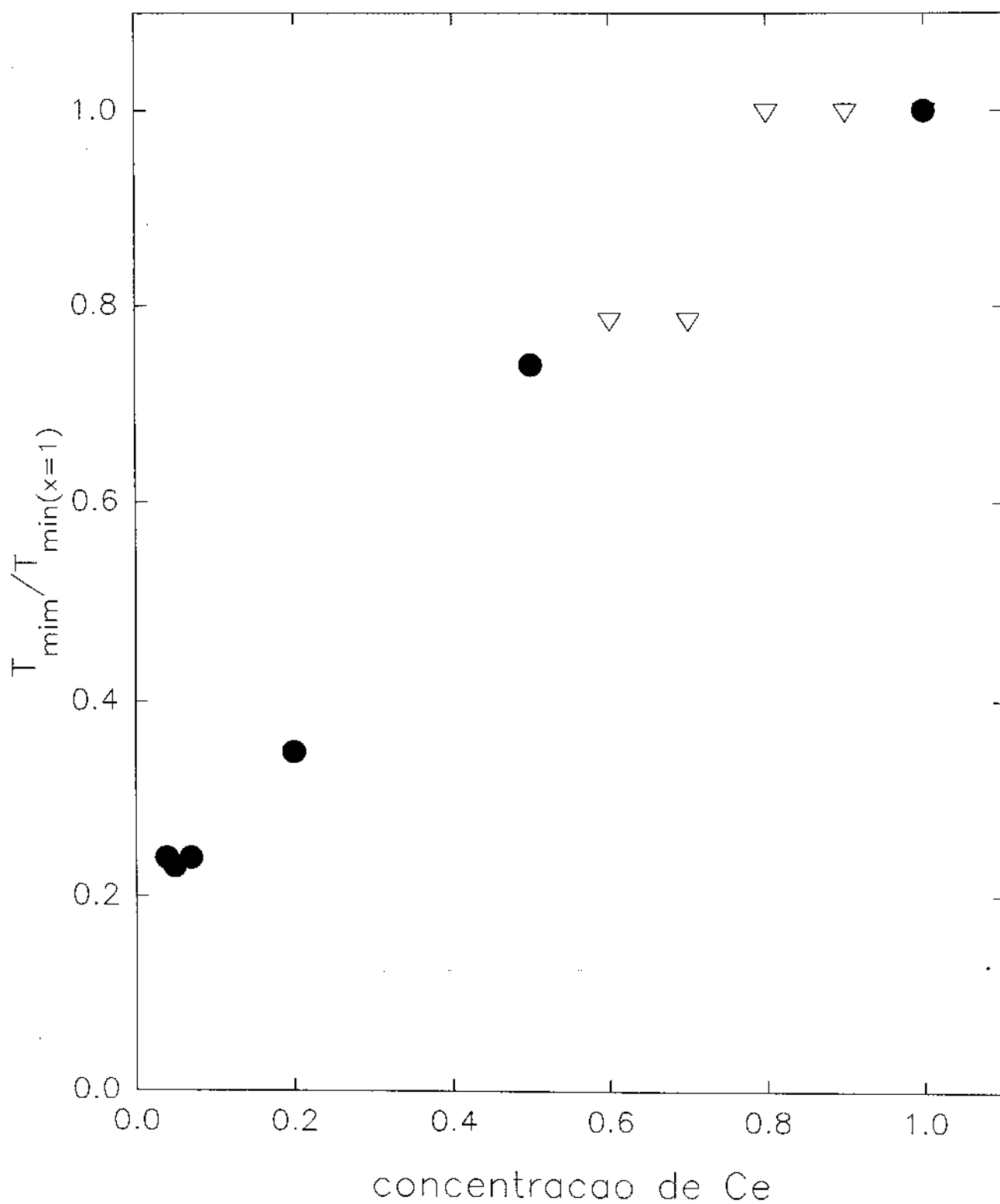


Fig. III.3 - Variação relativa de $T_{\min}$ vs. concentração de Ce. (●) - dados obtidos neste trabalho, (▽) - referência [52]

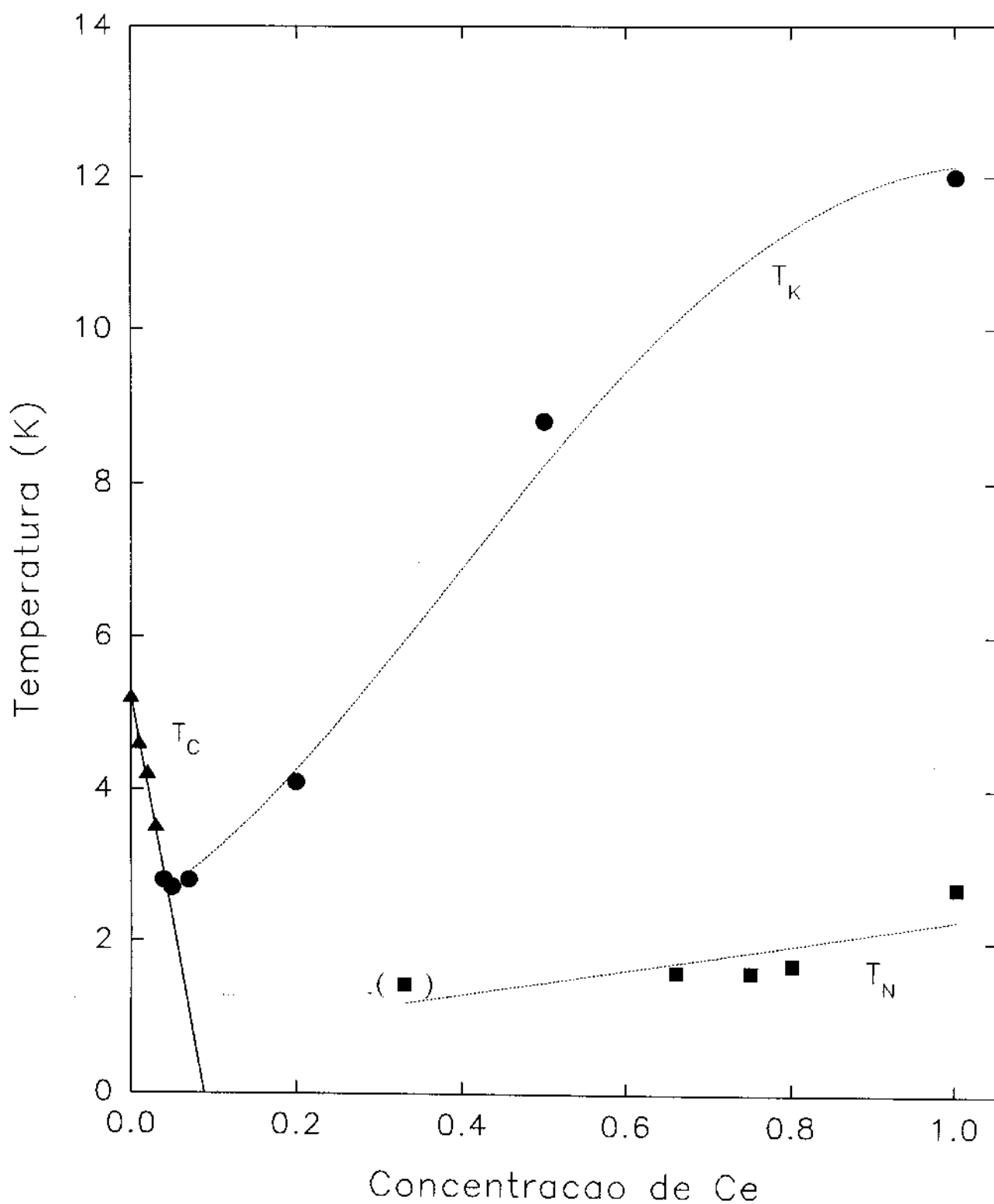


Fig. III.4 - Comportamento de T_C , T_K e T_N ^[47] em função da concentração de Ce. As linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos.

IIIb. - Susceptibilidade magnética

Realizamos medidas de susceptibilidade magnética A.C. entre 2.5 e 25K, usando o método de indução de Faraday (cujo equipamento é descrito no apêndice - C), para a série $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}$ com $0 \leq x \leq 1$.

Na Fig III.5 são mostradas as componentes real (χ') e imaginária (χ'') para $x \leq 0.02$, onde podemos observar a transição supercondutora deslocando para temperatura mais baixa com o aumento da concentração de Ce, em concordância com o observado na resistividade.

A parte real da susceptibilidade (χ') para $x \geq 0.03$ é mostrada na Fig III.6, onde podemos observar uma diminuição no valor da susceptibilidade (por mol de Ce) com o aumento da concentração de Ce. A transição antiferromagnética ($T_N = 2.7\text{K}$) para $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ é mostrada no inset da Fig III.6.

Usando a Hamiltoniana de campo cristalino para simetria hexagonal,

$$\mathcal{H} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (\text{III.2})$$

Segal e Wallace^[28], mostraram que o esquema de níveis para o Ce^{3+} ($J = 5/2$) resulta em três dubletos : $|\Gamma_7\rangle = |\pm 1/2\rangle$, $|\Gamma_8\rangle = |\pm 3/2\rangle$ e $|\Gamma_9\rangle = |\pm 5/2\rangle$. Usando estes resultados calculamos a susceptibilidade de Van Vleck^[27,53] e obtivemos, para $x \leq 0.07$, o estado fundamental $|\Gamma_8\rangle$ e $\Delta_1 \cong 15\text{K}$ para a separação do primeiro estado excitado ($|\Gamma_9\rangle$). A susceptibilidade calculada com esta configuração de campo cristalino é mostrada pela curva contínua na fig III.6.

O decréscimo da susceptibilidade com o aumento da quantidade de Ce, pode ser atribuído a três efeitos :

- i.- aumento da separação dos estados excitados (Δ_1 e Δ_2), diminuindo a contribuição destes estados ao momento efetivo do Ce.
- ii - aumento da temperatura de Kondo; para T_K maior que T_N é esperado que o momento magnético do estado fundamental seja substancialmente reduzido devido a flutuação de spin^[5] e pelo acoplamento antiferromagnético com os elétrons de condução.
- iii - flutuação de valência do Ce; dados de XPS^[49] em amostras de $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ mostram a existência de Ce^{4+} ($T < 100\text{K}$) que é diamagnético, não contribuindo, assim, para a susceptibilidade.

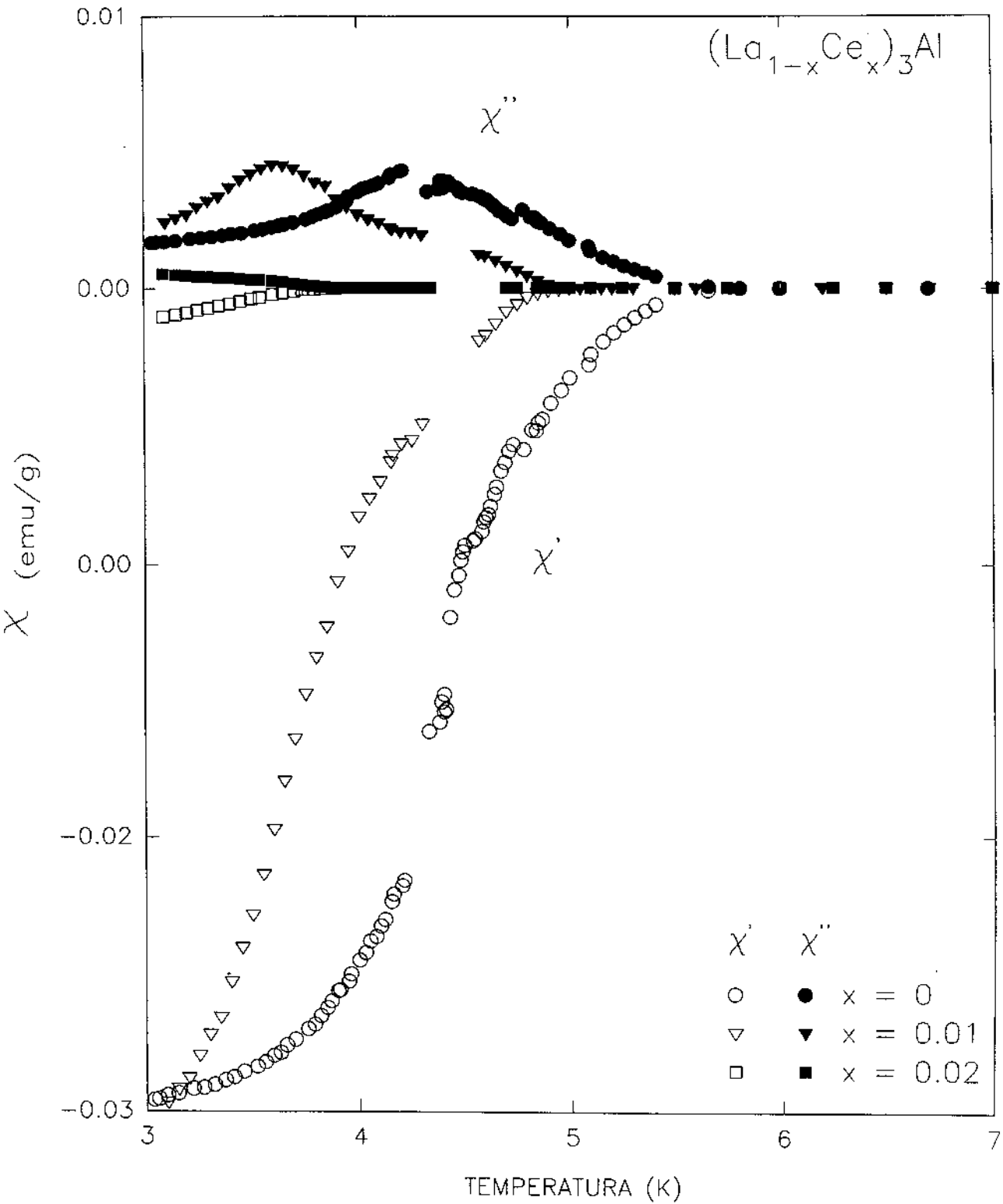


Fig. III.5 - Susceptibilidade Magnética vs. Temperatura para amostras $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}$, $x \leq 0.02$, onde observamos a transição supercondutora deslocando-se para baixa temperatura com o aumento da concentração de Ce.

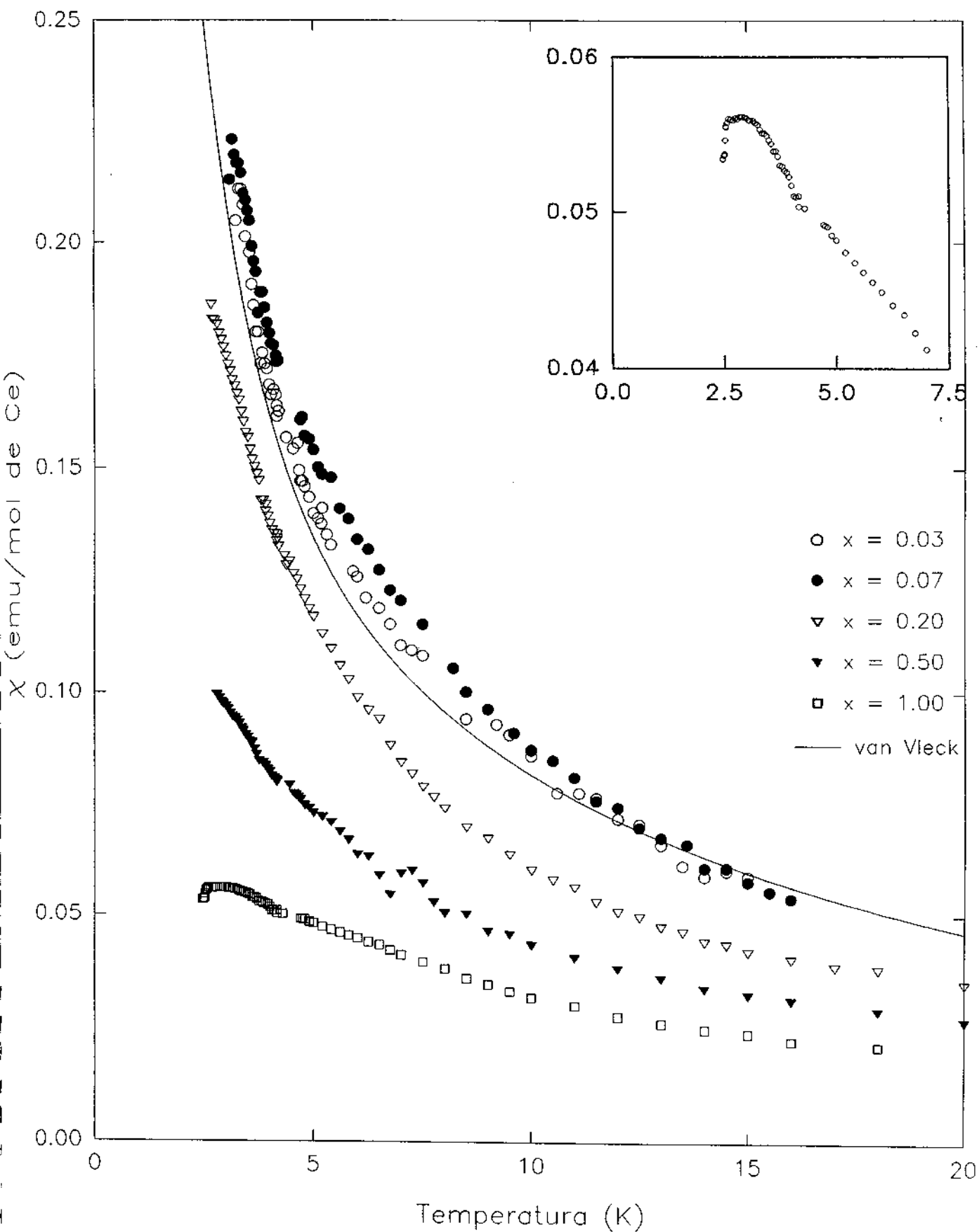


Fig. III.6 - Susceptibilidade Magnética vs. Temperatura, para $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}$, $0.03 \leq x \leq 1$.

(—) Susceptibilidade de Van Vleck calculada usando $\Delta_1 = 15\text{K}$ e $\Delta_2 = 70\text{K}$.

Inset : Detalhe da transição antiferromagnética para amostra com $x = 1$.

Os dados de XPS^[49] mostram que a razão $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ é muito pequena (12% em 4K) para que possa explicar a diminuição ocorrida na susceptibilidade, de modo que este efeito, se existir, pode ser desprezado.

Dados de literatura^[5,47] mostram que a separação do primeiro estado excitado para o $\alpha\text{-Ce}_3\text{Al}$ é da ordem de 65K e, como vimos na seção anterior, T_K aumenta significativamente com a concentração de Ce, de modo que a diminuição na susceptibilidade pode ser interpretada como o resultado da soma destes dois efeitos.

III.C. - Ressonância Paramagnética Eletrônica - R.P.E.

Os experimentos foram realizados em um espectrometro "home-made", descrito no apêndice - A, trabalhando em banda-X (9.3GHz), com temperatura entre 5.5 e 25K.

Para variação de temperatura foi usado um sistema de dedo frio com fluxo contínuo de He líquido, que não é o mais adequado para medidas de R.P.E. em metais, devido a limitação na temperatura (5.5K) e à perda de sensibilidade. Como o dedo frio metálico é introduzido no interior da cavidade, há uma diminuição no fator Q da cavidade e, conseqüentemente, na quantidade de amostra utilizada. Porém, é o sistema que dispomos até o momento no laboratório.

Apesar da limitação em temperatura, os resultados obtidos para a série de compostos que estamos estudando, nos possibilita obter informações valiosas sobre as propriedades microscópicas do sistema, que não são obtidas por outras técnicas como resistividade e susceptibilidade, por se tratar de técnicas macroscópicas.

Neste trabalho, observamos a ressonância dos íons Er^{3+} e Gd^{3+} usados como íons de prova, os quais foram introduzidos substitucionalmente ao La no composto, e estudamos o comportamento da largura de linha como função da temperatura, ao acrescentarmos o Ce.

Amostras dopadas com Er - $(\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Er}_y)_3\text{Al}$

Na Fig.III.7 são mostrados os espectros obtidos para a série $(\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Er}_y)_3\text{Al}$, com $0 \leq x \leq 0.04$ e $y = 0.02$ em 5.5K. A concentração de 2% de Er foi utilizada para podermos observar a ressonância no intervalo de temperatura estudado e, apesar do seu alto valor, a largura de linha em função da temperatura para $x = 0$ é linear, não apresentando efeitos de interação Er-Er para $T > 5.5\text{K}$.

Para a amostra com $x = 0$, obtivemos um espectro com uma única linha com $g_{\text{eff}} = 6.72$ e a dependência da largura de linha em função da temperatura pode ser descrita como um comportamento tipo Korringa ($\Delta H = a + bT$) com $a = 59\text{G}$ e $b = 4.6\text{G/K}$ (Fig III.8).

Com a adição de Ce, o valor de g_{eff} permaneceu constante (dentro do erro experimental), a largura de linha residual aumenta linearmente com x e a inclinação de ΔH em função da temperatura ($\partial\Delta H/\partial T$) apresenta uma tendência a diminuir. Estes resultados são mostrados nas Fig III.8 e Fig III.9.

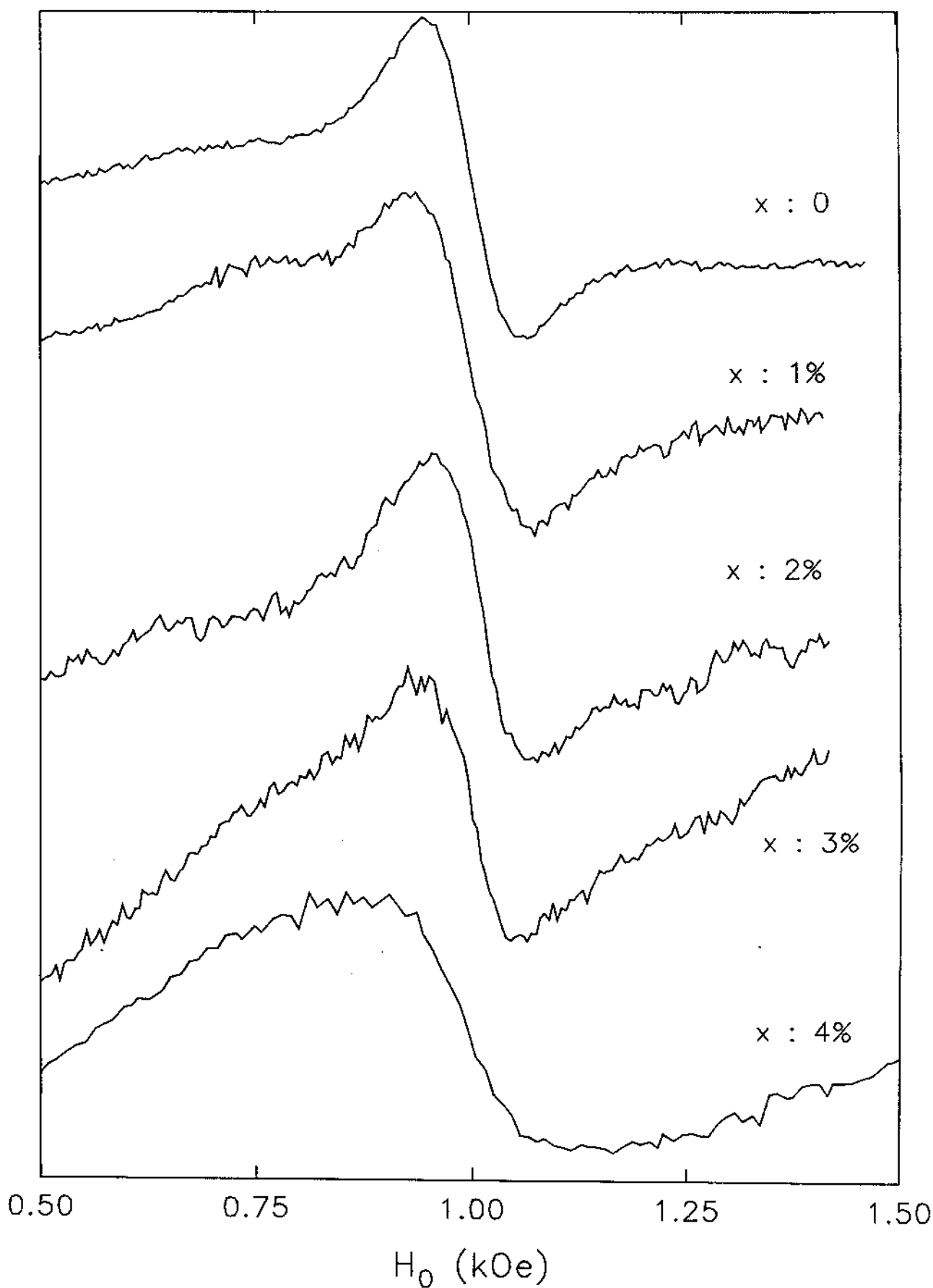


Fig. III.7 - Espectro de R.P.E. de Er para a série $(La_{1-x-y}Ce_xEr_y)_3Al$, para $0 \leq x \leq 0.04$ e $y = 2\%$, em $T = 5.5K$.

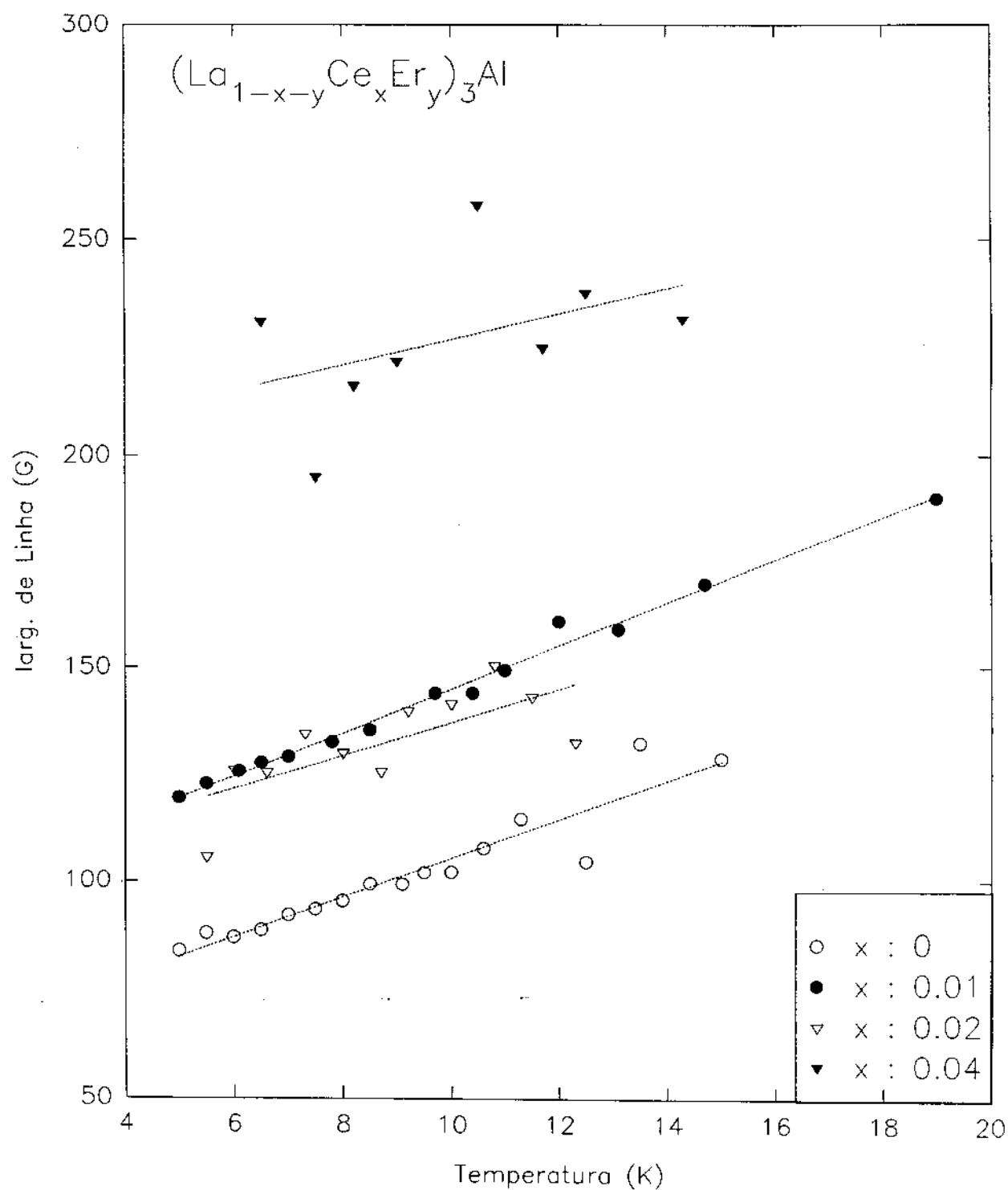


Fig. III.8 - Largura de linha vs. Temperatura para amostras de $(\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Er}_y)_3\text{Al}$, $y = 0.02$
 $0 \leq x \leq 0.04$.

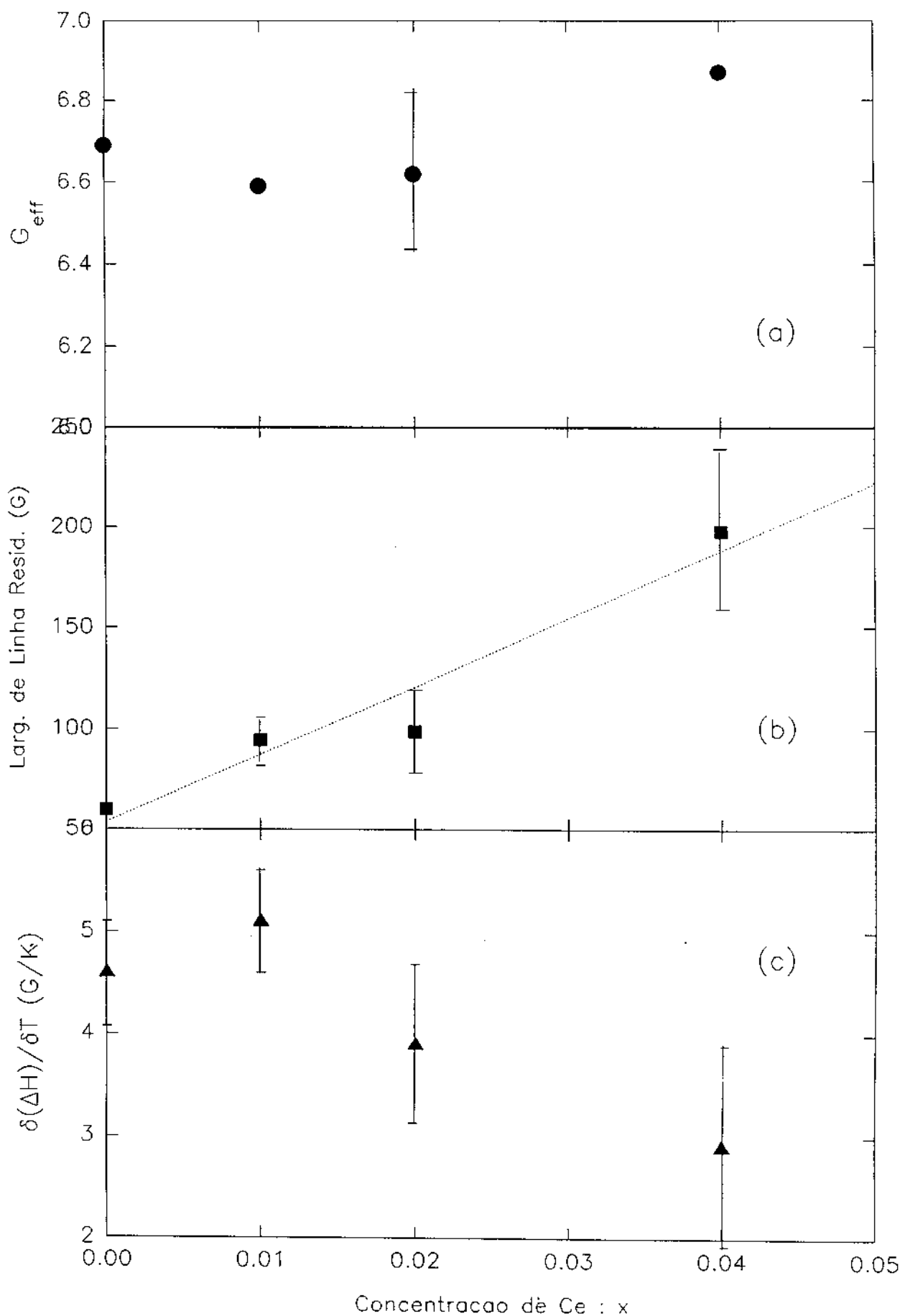


Fig. III.9 -Parâmetros obtidos dos ajustes de R.P.E. para as amostras de $(La_{1-x}Ce_xEr_y)_3Al$ ($y : 0.02$) vs. concentração de Ce (x).

Amostras dopadas com Gd - $(La_{1-x-y}Ce_xGd_y)_3Al$

Na Fig III.10 são mostrados alguns espectros obtidos para as amostras $(La_{1-x-y}Ce_xGd_y)_3Al$, com $0 \leq x \leq 0.07$ e $y = 0.01$ em 6K. Os espectros obtidos mostram uma única linha com g_{eff} próximo de 2 e com forma de linha dysoniana, característica de sistemas metálicos. Porém observamos que em alguns espectros aparece uma "quebra" no centro da linha, em $g = 2$ e verificamos que esta "quebra" é na verdade, uma linha fina de Gd devido a presença de óxido. Isto foi verificado deixando uma das amostras exposta à atmosfera por 20 horas e depois realizamos novas medidas, onde observamos uma linha muito intensa em $g = 2$ cuja largura de linha ($\Delta H \cong 150G$) não varia com a temperatura (comportamento característico de sistemas isolantes).

Para $x = 0$ observamos um $g_{eff} = 2.01$ (Fig III.11) e um comportamento tipo Korrington para a largura de linha em função da temperatura, com $a = 566G$ e $b = 37G/K$ (Fig III.12).

Nas Fig III.11 e Fig III.12 mostramos também o comportamento de g_{eff} e da largura de linha em função da temperatura e concentração de Ce. Analogamente ao encontrado para as amostras com Er, observamos um aumento na largura de linha residual e uma tendência da inclinação de ΔH em função da temperatura em diminuir, com o aumento de Ce. Estes resultados são mostrados na Fig III.13.

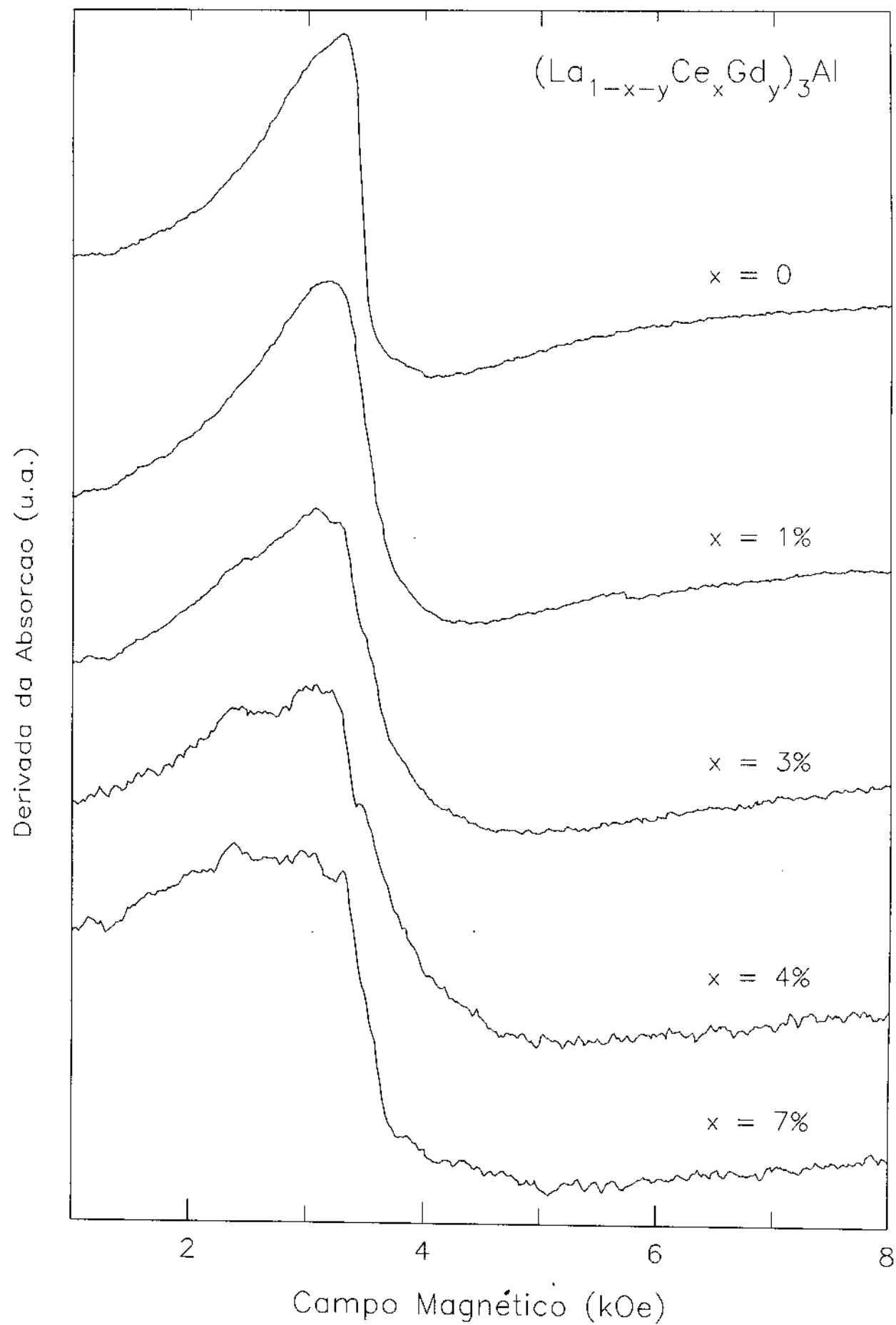


Fig. III.10- Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (R.P.E.) de Gd^{3+} ($y=1\%$), para diferentes concentrações de Ce, em $T = 6\text{K}$.

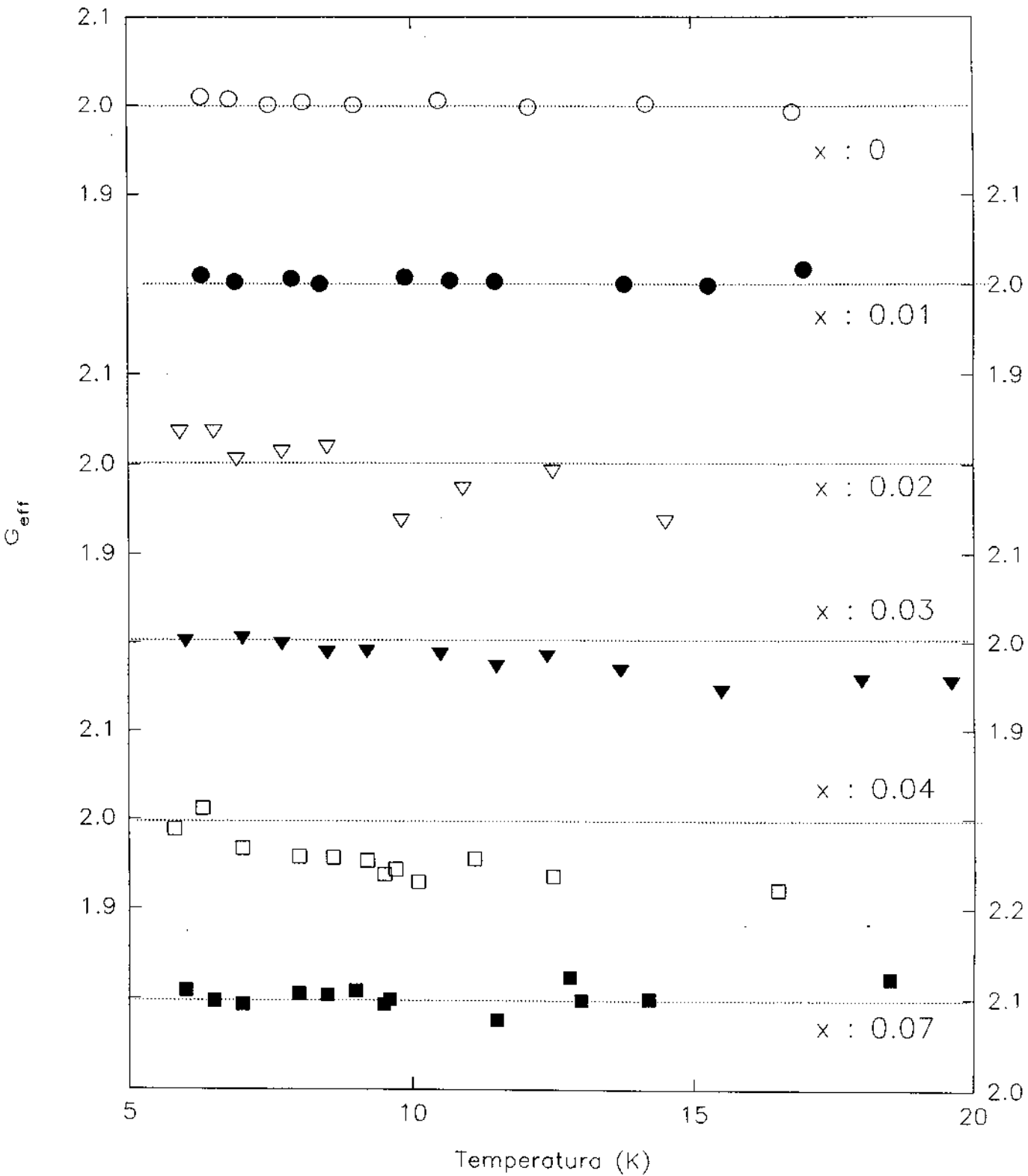


Fig. III.11 - G_{eff} vs. Temperatura para as amostras de $(\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Gd}_y)_3\text{Al}$ com $x \leq 0.07$.

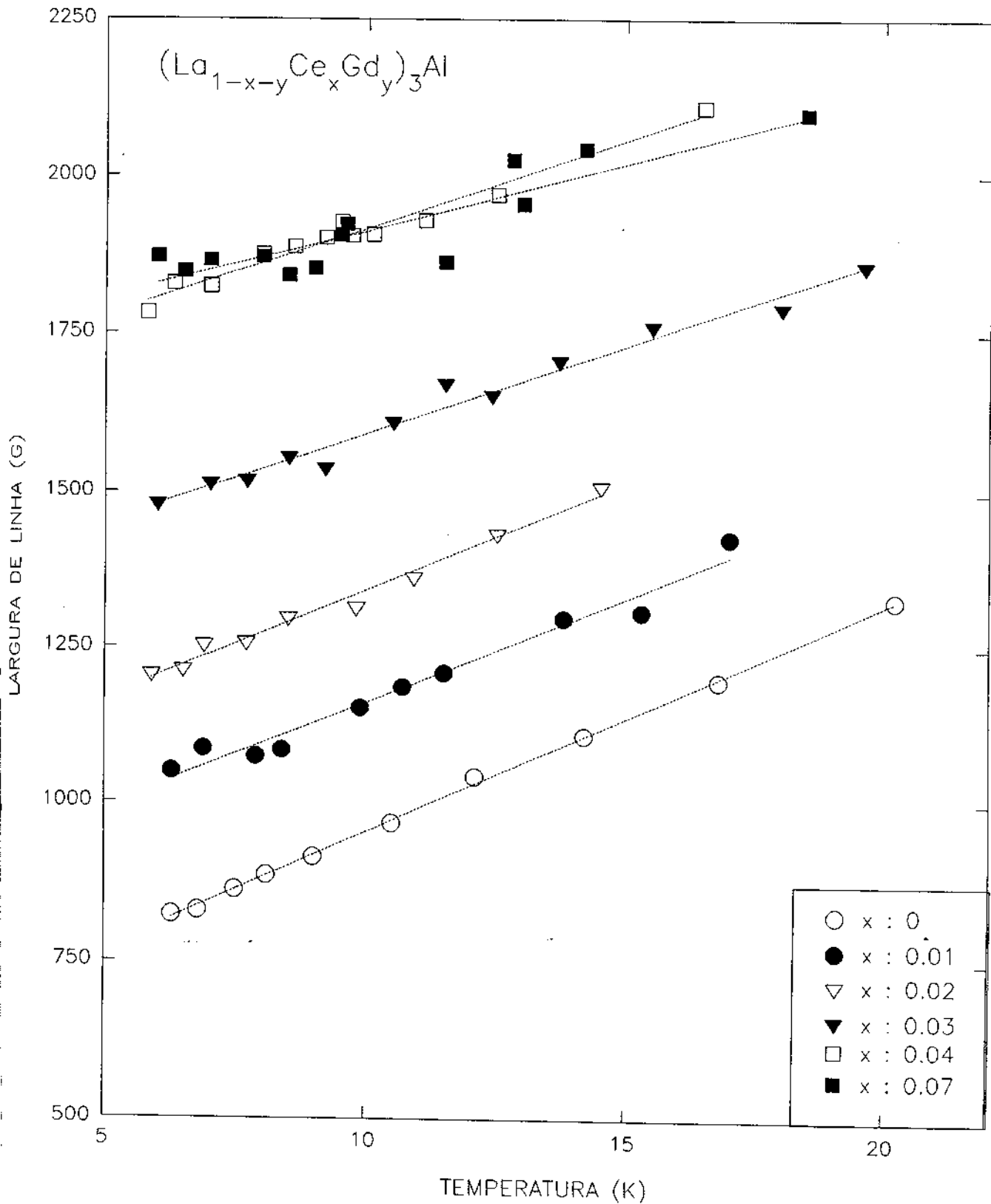


Fig. III.12 - Largura de linha vs. Temperatura para amostras de $(\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Gd}_y)_3\text{Al}$, $y : 1\%$ e $x \leq 0.07$

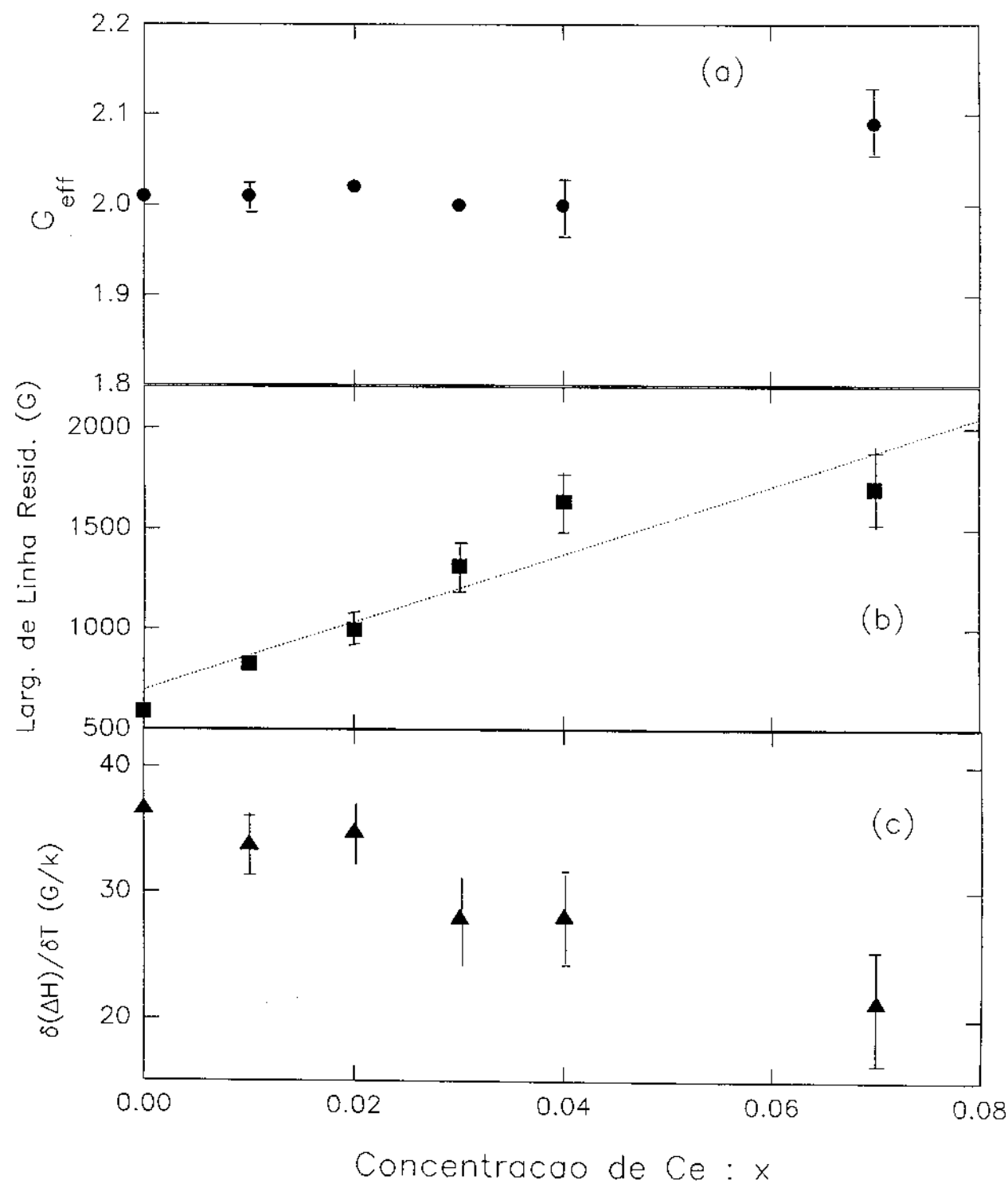


Fig. III.13 - Parametros obtidos dos ajustes de R.P.E. para as amostras de $(\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Gd}_y)_3\text{Al}$, ($y : 0.01$) vs. concentração de Ce (x).

Análise dos dados de R.P.E.

A partir do modelo de cargas pontuais descrito por Hutchings^[26], no qual a Hamiltoniana de campo cristalino para sistemas com simetria hexagonal é descrito pela equação (III.2), Segal e Wallace^[28] mostraram que para sistemas com estrutura hcp ideal ($c/a = 1.63$) o termo de segunda ordem (B_2^0) é nulo e que a razão $B_6^6 / B_6^0 \cong 77/8$, independe da razão c/a .

Em nosso caso, a razão c/a é bem diferente da razão ideal e o termo de segunda ordem deveria ser considerado. Porém, os elementos de matriz do operador O_2^0 são diagonais e o resultado de sua inclusão seria um "shift" no esquema de níveis. Assim assumimos que a contribuição deste termo não é essencial para o cálculo dos valores de g .

Usamos então a Hamiltoniana proposta por Segal e Wallace :

$$H = B_4^0 O_4^0 + B_6^0 (O_6^0 + 77/8 O_6^6) \quad (III.3)$$

que pode ser reescrita como :

$$H = W \left[x \frac{O_4}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F_6} \right] \quad (III.4)$$

onde :

$$\begin{aligned} O_4 &= O_4^0 \\ O_6 &= O_6^0 + 77/8 O_6^6 \end{aligned}$$

F_4 e F_6 são constantes que dependem do momento angular total J e encontram-se tabeladas no trabalho de Hutching^[26]

O parametro x ($|x| \leq 1$) dá a importância relativa entre os termos de quarta e sexta ordem :

$$\begin{aligned} B_4 F_4 &= Wx & B_6 F_6 &= W(1 - |x|) \\ \frac{B_4}{B_6} &= \frac{x}{1 - |x|} \frac{F_6}{F_4} \end{aligned} \quad (III.5)$$

Aplicando a Hamiltoniana (III.4) para o Er^{3+} ($J = 15/2$), obtemos um esquema de níveis com oito dubletos não degenerados cujas autofunções (Γ_i) são combinações lineares das autofunções do íon livre :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_7^{(1)} &= a_{13/2} |\mp 13/2\rangle + a_{1/2} |\mp 1/2\rangle + a_{11/2} |\pm 11/2\rangle & ; & & a_{1/2}^2 > a_{11/2}^2, a_{13/2}^2 \\
 \Gamma_7^{(2)} &= a_{11/2} |\mp 11/2\rangle + a_{1/2} |\pm 1/2\rangle + a_{13/2} |\pm 13/2\rangle & ; & & a_{11/2}^2 > a_{1/2}^2, a_{13/2}^2 \\
 \Gamma_7^{(3)} &= a_{11/2} |\mp 11/2\rangle + a_{1/2} |\pm 1/2\rangle + a_{13/2} |\pm 13/2\rangle & ; & & a_{13/2}^2 > a_{1/2}^2, a_{11/2}^2 \\
 \Gamma_8^{(1)} &= a_{7/2} |\mp 7/2\rangle + a_{5/2} |\pm 5/2\rangle & ; & & a_{5/2}^2 > a_{7/2}^2 \\
 \Gamma_8^{(2)} &= a_{7/2} |\mp 7/2\rangle - a_{5/2} |\pm 5/2\rangle & ; & & a_{7/2}^2 > a_{5/2}^2 \\
 \Gamma_9^{(1)} &= a_{9/2} |\mp 9/2\rangle + a_{3/2} |\pm 3/2\rangle + a_{15/2} |\pm 15/2\rangle & ; & & a_{3/2}^2 > a_{9/2}^2, a_{15/2}^2 \\
 \Gamma_9^{(2)} &= a_{15/2} |\mp 15/2\rangle + a_{3/2} |\mp 3/2\rangle + a_{9/2} |\pm 9/2\rangle & ; & & a_{9/2}^2 > a_{3/2}^2, a_{15/2}^2 \\
 \Gamma_9^{(3)} &= a_{9/2} |\mp 9/2\rangle + a_{3/2} |\pm 3/2\rangle + a_{15/2} |\pm 15/2\rangle & ; & & a_{15/2}^2 > a_{3/2}^2, a_{9/2}^2
 \end{aligned}$$

onde os coeficientes a_i dependem do parâmetro x . Na Fig III.14 mostramos o esquema de níveis obtido para o Er^{3+} em função do parâmetro x .

Aplicando a Hamiltoniana Zeeman :

$$H_Z = -g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{H}_0 = -g_{\text{eff}} \mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}_0 \quad (\text{III.6})$$

na autofunção do estado fundamental, obtemos os valores de $g_{\parallel}$ (g_Z) e $g_{\perp}$ ($g_X = g_Y$) esperados para o Er como função de x . O resultado é mostrado na Fig III.15 onde podemos observar que para $x \approx -0.04$ temos $g_{\parallel} \approx g_{\perp} \approx 6.77$, que está em acordo com o resultado experimental obtido para a amostra com $x = 0$, onde observamos uma única linha com $g_{\text{eff}} = 6.72$.

Usando os valores tabelados para $J = 15/2$, $F_4 = 60$ e $F_6 = 13860$, e $x = -0.04$ obtemos $B_4 / B_6 = -9.6$.

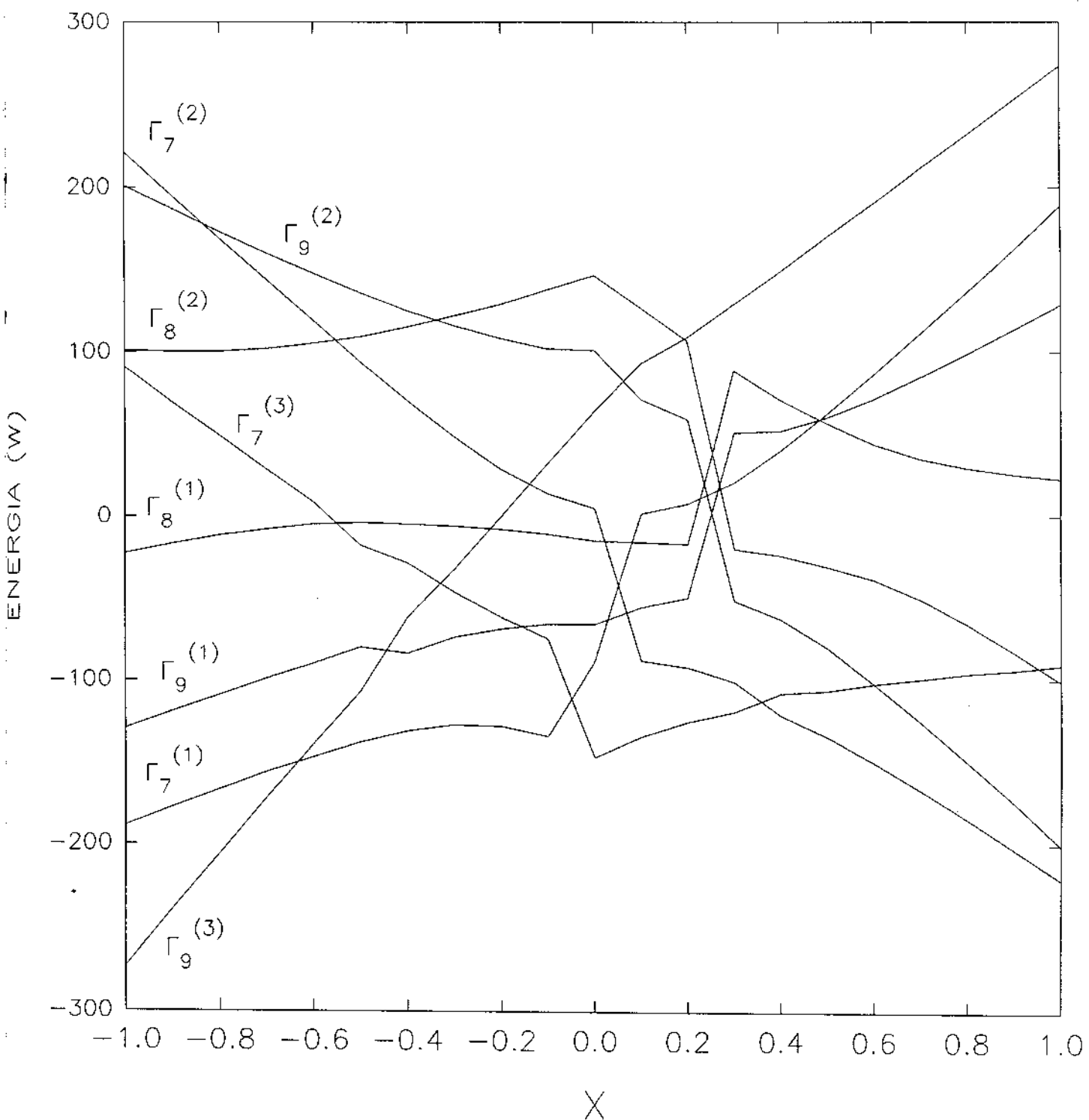


Fig. III.14- Esquema de níveis para o Er^{3+} ($J=15/2$) em simetria hexagonal.

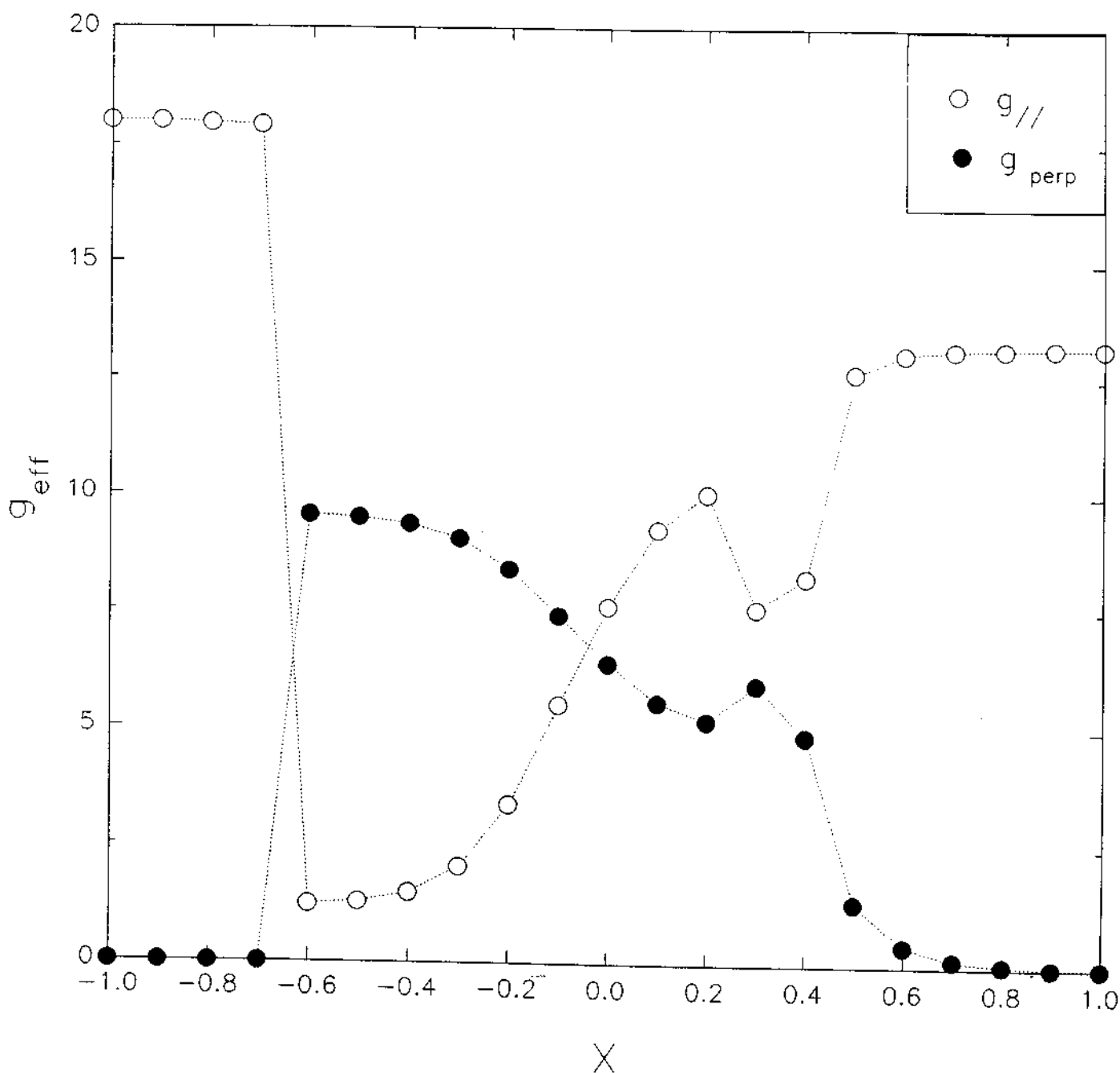


Fig. III.15 - Valores de g_{eff} calculados para o estado fundamental do Er^{3+} em simetria hexagonal, em função do parametro de campo x .

Para o Gd^{3-} o estado fundamental possui momento angular total nulo ($L = 0$), sendo descrito assim como um estado S ($S = 7/2$) e pequenas aberturas nos níveis de energia devido a perturbação de ordem elevada são esperados, dando origem à estrutura fina^[25]. No entanto, para resolver esta estrutura são necessárias condições especiais (monocristais, baixa temperatura ($T < 4.2K$) e linhas bastante finas) e, geralmente, em amostras metálicas policristalinas, esta estrutura aparece colapsada, de modo que o efeito de campo cristalino contribue apenas para um aumento na largura de linha e um g efetivo ao redor de 2 é esperado.

Como a largura de linha em função da temperatura e da concentração de Ce apresenta o mesmo comportamento tanto para o Er quanto para o Gd, analisaremos os resultados para o Gd, para o qual conseguimos acompanhar a ressonância até uma concentração maior ($x = 0.07$).

Para o composto de referência ($x = 0$), obtivemos um comportamento linear da largura de linha (ΔH) em função da temperatura, com uma razão de Korringa igual a 37 G/K. Comparando este resultado com a equação (ID.18) temos :

$$b = \frac{\pi K_B \left(J_{Gd}^{sf} n(\varepsilon_F) \right)^2}{g_{Gd} \mu_B} = 37 (\pm 4) \text{ G / K}$$

$$\left| J_{Gd}^{sf} n(\varepsilon_F) \right| = 0.040 (\pm 0.005)$$

Dos dados experimentais temos $\Delta g > 0$ ($g_{eff} = 2.01$) e como Δg é proporcional ao parametro de "exchange" (eq. ID.15) temos que :

$$J_{Gd}^{sf} > 0$$

Ao adicionarmos o Ce ao sistema, este interage com o Gd via interação de "exchange" indireta (RKKY) [16-19] :

$$H_{Ce-Gd} = - \sum_{ij} J_{ij} S_{Gd}^i S_{Ce}^j \quad (\text{III.7})$$

onde :

$$J_{ij} = J_0 F(2K_F R_{ij})$$

$$J_0 = \frac{J_{Ce}^{sf} J_{Gd}^{sf} n(\epsilon_F)}{8\pi}$$

$$F(X) = \frac{\cos X}{X^3} - \frac{\sin X}{X^4}$$

Ao colocarmos a amostra na presença do campo externo H_0 , podemos escrever a Hamiltoniana para o i-ésimo ion de Gd como :

$$H_{Gd}^i = -g_{Gd} \mu_B \vec{S}_{Gd}^i \cdot \vec{H}_0 - \vec{S}_{Gd}^i \sum_j J_{ij} \vec{S}_{Ce}^j \quad (\text{III.8})$$

tomando H_0 na direção Z :"

$$H_{Gd}^i = -g_{Gd} \mu_B S_{Gd}^z \cdot (H_0 + H_i)$$

onde :

$$H_i = \frac{\langle S_{Ce}^z \rangle}{g_{Gd} \mu_B} \sum_j J_{ij} \quad (\text{III.9})$$

Assim o campo de ressonância para o i-ésimo ion de Gd será deslocado de um valor H_i , proporcional a $\langle S_{Ce}^z \rangle$, ou seja, haverá um "g-shift" proporcional à susceptibilidade do Ce. Como os ions de Gd e de Ce estão aleatoriamente distribuídos e a somatória em j envolve uma soma em $F(X)$, que é uma função que oscila rapidamente no espaço, o deslocamento no campo de ressonância terá uma dispersão^[16], resultando em um alargamento no espectro de R.P.E. do Gd.

Esta distribuição foi calculada por Al'tshuler et al^[19], e a contribuição à largura de linha devido a ela pode ser escrita como^[16]:

$$\Delta H_1 = \frac{27}{54} x \frac{|J_0| H_{res} \chi_{Ce}}{\mu_B^2} \quad (\text{III.10})$$

onde a dependência de ΔH_1 com a temperatura é dada por χ_{Ce} , o que implica que esta contribuição é mais significativa na região de baixa temperatura.

Coldea et al^[17] propuseram uma contribuição adicional à largura de linha devido ao acoplamento dos íons de Gd e Ce via interação R.K.K.Y. : Flutuações de spin do Ce, com tempo de flutuação τ , são transferidas ao sítio do Gd pela interação R.K.K.Y. como um campo magnético efetivo flutuante, que contribui no processo de relaxação do Gd, contribuindo para um aumento na largura de linha.

A razão de Korringa, em um processo de relaxão isotérmico, pode ser descrita em termos da susceptibilidade dinâmica dos elétrons de condução^[54,55] :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{(g_s \mu_B \hbar)^2} J_{Gd}^2 K_B T \left\{ \text{Im} \frac{\chi_s^{--}(\omega_{Gd})}{\omega_{Gd}} + \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\chi_s^{zz}(\omega)}{\omega} \right\} \quad (\text{III.11})$$

onde ω_{Gd} é a frequência de ressonância do Gd e χ_s^{--} e χ_s^{zz} são as componentes transversal e longitudinal da susceptibilidade dinâmica dos elétrons de condução.

Na presença de outro íon magnético, em nosso caso o Ce, a susceptibilidade dos elétrons de condução é modificada, podendo ser descrita como^[56] :

$$\chi_{s(\omega)} = \chi_s^0(\omega) + x \sum_j \left\{ \frac{J_{Ce}}{g_s g_{Ce} \mu_B^2} \right\}^2 \chi_s^2(R_j, \omega) \chi_{Ce}(\omega) \quad (\text{III.12})$$

onde $\chi_s^0(\omega)$ é a susceptibilidade dos elétrons de condução não perturbada (sem a presença do Ce), J_{Ce} é a constante de acoplamento entre o Ce e os elétrons de condução e $\chi_{Ce}(\omega)$ é a susceptibilidade dinâmica local do íon de Ce.

O segundo termo desta equação representa a polarização dos elétrons de condução produzida pelo íon de Ce localizado em R_j . Este termo contém a informação sobre a interação RKKY através de $\chi_s(R, \omega)$.

Giovannini et al^[53], mostraram que a parte imaginária de $\chi_s(R, \omega)$ pode ser desprezada e a parte real é descrita como :

$$\text{Re } \chi_s(R, \omega) = 4 \pi \varepsilon_F (g_s \mu_B n(\varepsilon_F))^2 F(2 K_F R) \quad (\text{III.13})$$

de modo que o processo de relaxação pode ser descrito como:

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2} \right)_K + \frac{K_B T}{(g_s \mu_B \hbar)^2} x \sum_j (J_{ij}^2) \left\{ \text{Im} \frac{\chi_{Ce}^-(\omega_{Gd})}{\omega_{Gd}} + \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\chi_{Ce}^z(\omega)}{\omega} \right\} \quad (\text{III.14})$$

aqui $(1/T_2)_K$ é a razão de Korringa e J_{ij} é o parametro de acoplamento indireto entre o Gd e o Ce, definido na equação (III.7).

A susceptibilidade dinâmica pode ser expressa em termos do tempo de flutuação de spin τ e da susceptibilidade estática χ_{Ce} ^[17] e podemos reescrever a equação (III.14) como :

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2} \right)_K + \frac{2 K_B T \chi_{Ce}}{(g_s \mu_B \hbar)^2} \tau x \sum_j (J_{ij}^2) \quad (\text{III.15})$$

Assim, teremos uma contribuição à largura de linha do Gd, associada ao campo flutuante efetivo provocado pela flutuação de spin do Ce :

$$\Delta H_2 = \frac{2 K_B \chi_{Ce}}{g_{Gd} g_{Ce}^2 \mu_B^3 \hbar} x \tau T \sum_j (J_{ij}^2) \quad (\text{III.16})$$

A expressão final para a largura de linha da ressonância do Gd como função da temperatura e concentração de Ce pode ser escrita como :

$$\Delta H(x, T) = a + bT + \Delta H_1(x, T) + \Delta H_2(x, T) \quad (\text{III.17})$$

onde ΔH_1 e ΔH_2 são definidos pela equações (III.10) e (III.16) respectivamente.

Tomando o limite de $T \rightarrow 0$, a contribuição ΔH_2 se anula, bem como o termo devido a razão de Korringa e a equação (III.17) reduz-se a :

$$\Delta H(x, 0) = a + \Delta H_1(x, 0) \quad (\text{III.18})$$

Extrapolando os dados de $\Delta H(x, T)$ (Fig III.12) para $T = 0$ e usando o valor da largura de linha residual encontrada para a amostra de referência ($a = 588\text{G}$) obtemos :

$$\Delta H(x, 0) - a = \Delta H_1(x, 0) = 19218x \quad (\text{III.19})$$

Comparando com a equação (III.10) e conhecendo o valor de χ_{Ce} podemos determinar o valor do parametro J_0 .

Dos dados experimentais de $\chi \times T$ (seção IIIB) obtivemos que para $0.01 \leq x \leq 0.07$ o valor da susceptibilidade não se altera e pode ser descrita por uma lei tipo Curie-Weiss :

$$\chi_{mol} = \frac{C_{eff}}{T - \theta_{eff}} \quad (\text{III.20})$$

com $C_{eff} = 1.02 \text{ emuK/mol de Ce}$ e $\theta_{eff} = -1.7\text{K}$.

No limite de $T \rightarrow 0$, temos :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \chi_{Ce} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\chi_{mol}}{N_a} \right) = \frac{1}{N_a} \left(\frac{C_{eff}}{\theta_{eff}} \right) \quad (\text{III.21})$$

Usando este resultado na expressão para $\Delta H_1(x, 0)$ (eq. III.10) encontramos :

$$|J_0| \cong 0.0027 eV \quad (\approx 31K)$$

Usando o valor de $J_{Gd}^{sf} n(\epsilon_F)$ obtido para a amostra de referência, encontramos :

$$|J_{Ce}^{sf}| \cong 1.7 eV$$

Dos resultados de resistividade, onde observamos um mínimo em função da temperatura, característico de um sistema Kondo, podemos concluir que J_{Ce}^{sf} é negativo ($J_{Ce}^{sf} < 0$).

Conhecendo o valor de $|J_0|$ e da susceptibilidade magnética em função da temperatura, podemos obter a contribuição ΔH_1 para todo o intervalo de temperatura estudado.

Subtraindo da largura de linha total esta contribuição e a largura de linha do composto de referência ($a + bT$), obtemos a contribuição de ΔH_2 e assim podemos determinar o comportamento de $\tau \sum (J_{ij})^2$ em função da temperatura e concentração de Ce. Ou seja, podemos determinar o comportamento da frequência de flutuação de spin do Ce ($1/\tau$). Este resultado é mostrado na Fig III.16.

Na Fig III.17 mostramos uma simulação da largura de linha em função da temperatura para a amostra de $x = 0.04$, onde tomamos $\tau \sum (J_{ij})^2$ constante para simplificar os cálculos. Nota-se claramente que os dois termos ΔH_1 e ΔH_2 contribuem para a largura total, contrariamente ao encontrado por Coldea et al ^[17] para o composto $Y_{1-x}Ce_xAl_2$, mas para diferentes intervalos de concentração e temperatura.

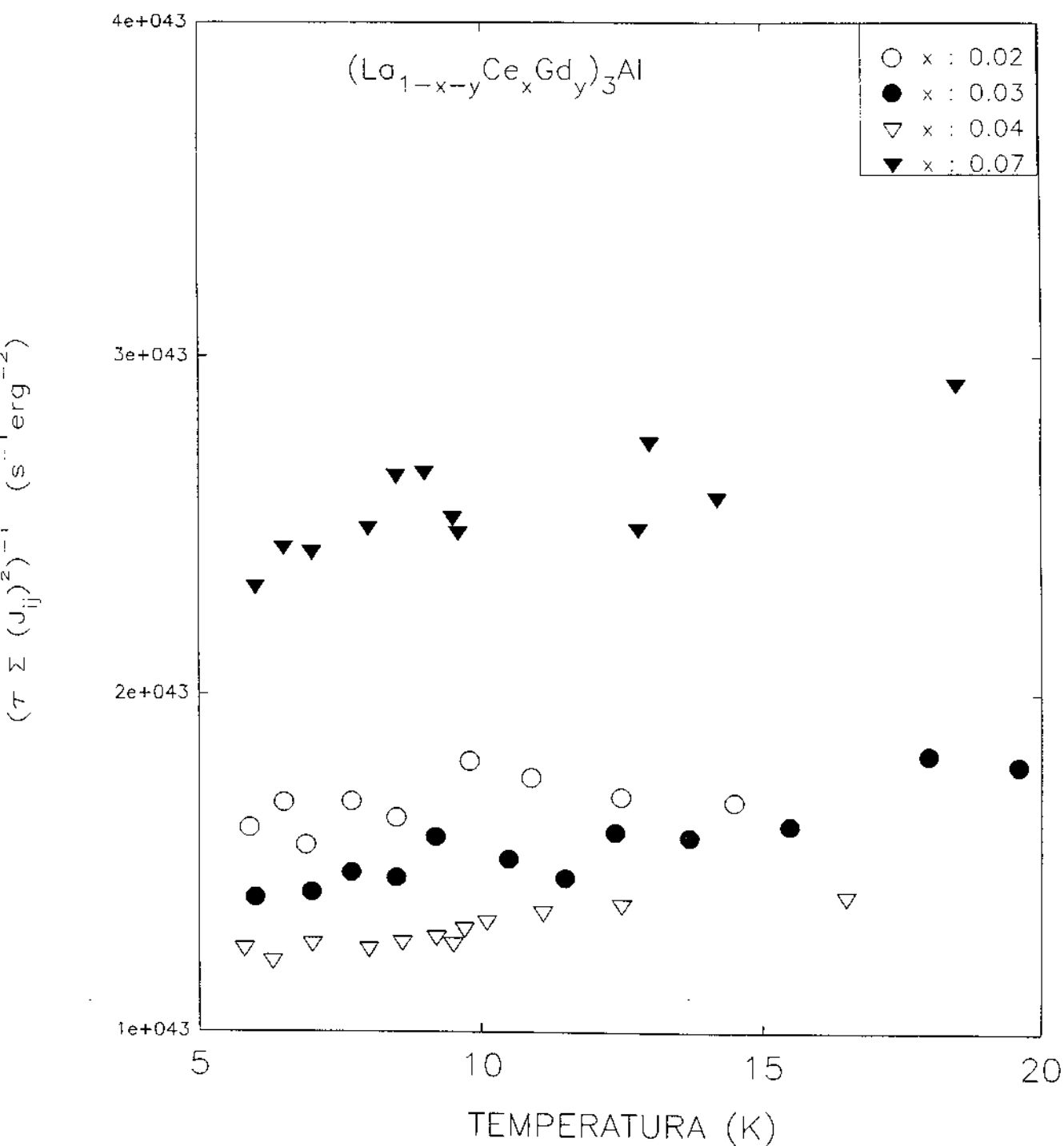


Fig. III.16 - Comportamento da frequência de flutuação de Spin do Ce ($1/\tau$) em função da temperatura, para diferentes concentrações de Ce.

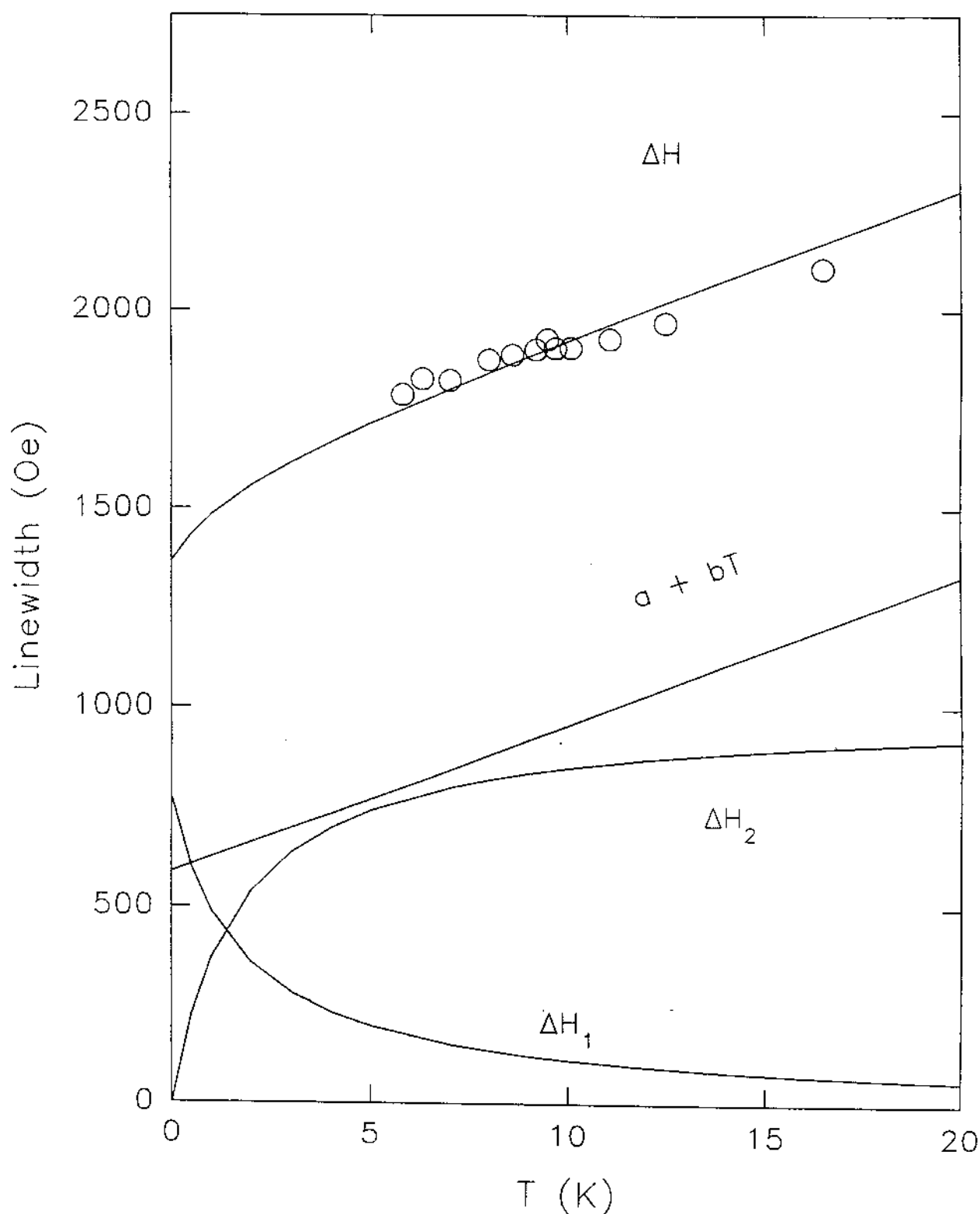


Fig. III.17- (—) simulação da largura de linha vs. temperatura para $(La_{1-x-y}Ce_xGd_y)_3Al$ com $x : 0.04$ e $y : 0.01$, onde usamos $|J_0| = 4.3 \times 10^{-15}$ erg (31K), $\chi_{mol \text{ de Ce}} = 1.02/(T+1.7)$, $H_{res} = 3.36kG$, $g_{Ce} = 6/7$ e $\tau \sum_{ij} J_{ij}^2 = 7.69 \times 10^{-44}$ erg².s.

(O) - dados experimentais

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Dos resultados obtidos neste trabalho, observamos que na série $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ há uma competição entre o estado supercondutor, o efeito Kondo e o ordenamento antiferromagnético. Através dos dados de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, pudemos acompanhar a evolução da temperatura da transição supercondutora (T_C) e da temperatura de Kondo (T_K), em função da concentração de Ce. A partir deste resultado e do comportamento da temperatura de ordenamento antiferromagnético (T_N), encontrado na literatura, pudemos obter um "diagrama de fase magnético" (Fig III.4) para o composto, em função da concentração de Ce.

Considerando que a temperatura de Kondo é proporcional a $\exp(-1/|J|n(\epsilon_F))$, podemos concluir que o produto $Jn(\epsilon_F)$ é essencialmente constante na região de baixa concentração e mostra um significativo aumento à medida que aumentamos a concentração de Ce. O mesmo pode ser observado da variação de T_N ($\sim J^2n(\epsilon_F)$). Isto pode ser atribuído tanto a um aumento do parâmetro de troca entre o Ce e os elétrons de condução, quanto ao aumento da densidade de estados no sítio do Ce.

O valor de g_{eff} obtido dos espectros de R.P.E., para as amostras dopadas com Er, apresenta um excelente acordo com o valor calculado usando a hamiltoniana de campo cristalino para simetria hexagonal. Deste resultado encontramos para o parâmetro x , descrito na equação (III.5), o valor -0.04 o que corresponde a razão $B_4/B_6 = -9.6$.

O comportamento da largura de linha em função da temperatura, para as diferentes concentrações de Ce, foi interpretado adicionando ao termo de relaxação de Korringa, usualmente encontrado em metais, dois termos devido à interação entre os íons de Ce e os íons de Gd (ou Er). O primeiro, ΔH_1 , é atribuído a susceptibilidade estática dos íons de Ce e o segundo, ΔH_2 , é devido ao efeito de flutuação de spin do Ce, que é transferido aos íons de Gd através dos elétrons de condução (interação RKKY), atuando como um campo flutuante efetivo sobre ele.

Através dos resultados obtidos para o Gd e conhecendo o valor da susceptibilidade magnética do Ce, nós calculamos o parâmetro de troca entre o Ce e os elétrons de condução (para concentrações menores que 0.07), para o qual encontramos: $J_{Ce}^{sf} = -1.7$ eV. Se considerarmos a densidade de estados ao nível de Fermi calculada pelo modelo de elétrons livre ($n(\epsilon_F) \approx 0.2 \text{ eV}^{-1} \text{ spin}^{-1} \text{ átomo}^{-1}$) encontramos $J_{Gd}^{sf} \approx 0.2 \text{ eV}$, ou seja, $|J_{Ce}^{sf}| \approx 9 |J_{Gd}^{sf}|$. Como a razão de Korringa depende de J^2 , o alargamento térmico da linha do Ce é, pelo menos, 100 vezes maior que o do Gd, o que explica o fato de não observarmos a ressonância do Ce.

Nós estimamos também o comportamento do tempo de flutuação de spin do Ce, em função da temperatura e concentração, concluindo assim que a técnica de R.P.E. pode

ser utilizada para o estudo das propriedades dinâmicas dos sistemas tipo Kondo, assim como o espelhamento inelástico de neutrons e a R.M.N..

Como perspectivas de novos trabalhos, pretendemos medir a densidade de estados, através de medidas de calor específico, podendo assim caracterizar o sistema quanto às propriedades de um sistema Heavy-Fermion.

Pretendemos, também, realizar novos experimentos de R.P.E. usando outros íons de terras-raras, como Yb e Eu, que em alguns compostos apresentam propriedades similares às encontradas para o Ce, de modo que esperamos que estes íons estejam sujeitos ao mesmo tipo de interação que ocorre entre o Ce e os elétrons de condução.

Além disso, como ressaltamos na introdução deste trabalho, existe uma série de compostos intermetálicos de Ce e U, que apresentam propriedades físicas muito interessantes as quais ainda não estão totalmente compreendidas. Pretendemos estender este estudo para outros compostos similares, como Ce_3M ($M = In, Sn, Pd$), $CeCu_6$, UPd_3 e compostos ternários do tipo $(U \text{ ou } Ce)T_2M_2$ ($T = Ru, Pd, Co, Ni, Mn, Fe, Pt$ e $M = Si, Ge$) entre outros.

Apêndice - A - O espectrômetro de R.P.E.

O espectrômetro utilizado é um espectrômetro "home-made", operando em banda X, $\nu \approx 9.3\text{GHz}$, cujo diagrama é mostrado na figA.1 e seu princípio de funcionamento é descrito a seguir.

A cavidade utilizada é uma cavidade retangular TE_{102} (VARIAN) com frequência de ressonância de 9.5GHz , quando vazia. Devido à introdução do sistema de variação de temperatura a frequência de ressonância do sistema fica ao redor de 9.3GHz .

O gerador de microondas consiste em uma válvula Klystron que gera frequências no intervalo de 8.8 a 9.6GHz , cuja variação é feita mecanicamente. Ao circuito de alimentação da Klystron é acoplado um circuito de controle automático de frequência (C.A.F.), cuja finalidade é corrigir flutuações da frequência.

A microonda gerada pela Klystron atravessa um isolador, o qual tem um funcionamento semelhante a um diodo, permitindo que a microonda passe em uma única direção, evitando assim que possíveis reflexões venham a danificar a Klystron. Em seguida a microonda passa por um frequencímetro e segue para um acoplador direcional, de onde parte da potência é retirada para ser usada como referência. O restante é levado a um atenuador variável, de 0 a 40dB , utilizado para controle do nível de potência.

A microonda agora atenuada entra no ramo 1 de um circulador e é transmitida (através do ramo 2) para a cavidade. O sinal que retorna da cavidade, modulado na frequência do campo de modulação (100kHz), é então levado através do ramo 3 do circulador a um amplificador de microondas (com ganho fixo de 16dB), passando em seguida por um isolador (2) e finalmente entra no ramo 1 do "T" mágico.

A parte da microonda que foi retirada no acoplador direcional é levada a um "phase-shifter", passa através de um atenuador (2) e entra no ramo 4 do "T" mágico, onde é "misturado" ao sinal oriundo da cavidade. Este sinal tem como função polarizar o cristal detector, colocado no ramo 2 do "T" mágico, de modo a trabalharmos na região linear do mesmo, otimizando também a relação sinal/ruído do detector.

A saída do diodo detector é um nível de tensão DC, proporcional a potência de microonda incidente e modulado na frequência do campo de modulação, contendo, assim, o sinal da R.P.E.. Este sinal passa por um filtro "passa alta" e por um pré-amplificador de ganho 10, sendo então enviado a um amplificador Lock-in sintonizado na frequência do campo de modulação.

O controle de campo magnético é feito através de um circuito eletrônico que envia à fonte do ímã um sinal proporcional ao campo desejado. Este circuito gera uma rampa linear a partir de uma tensão fixa que define o campo inicial, e o intervalo de campo é

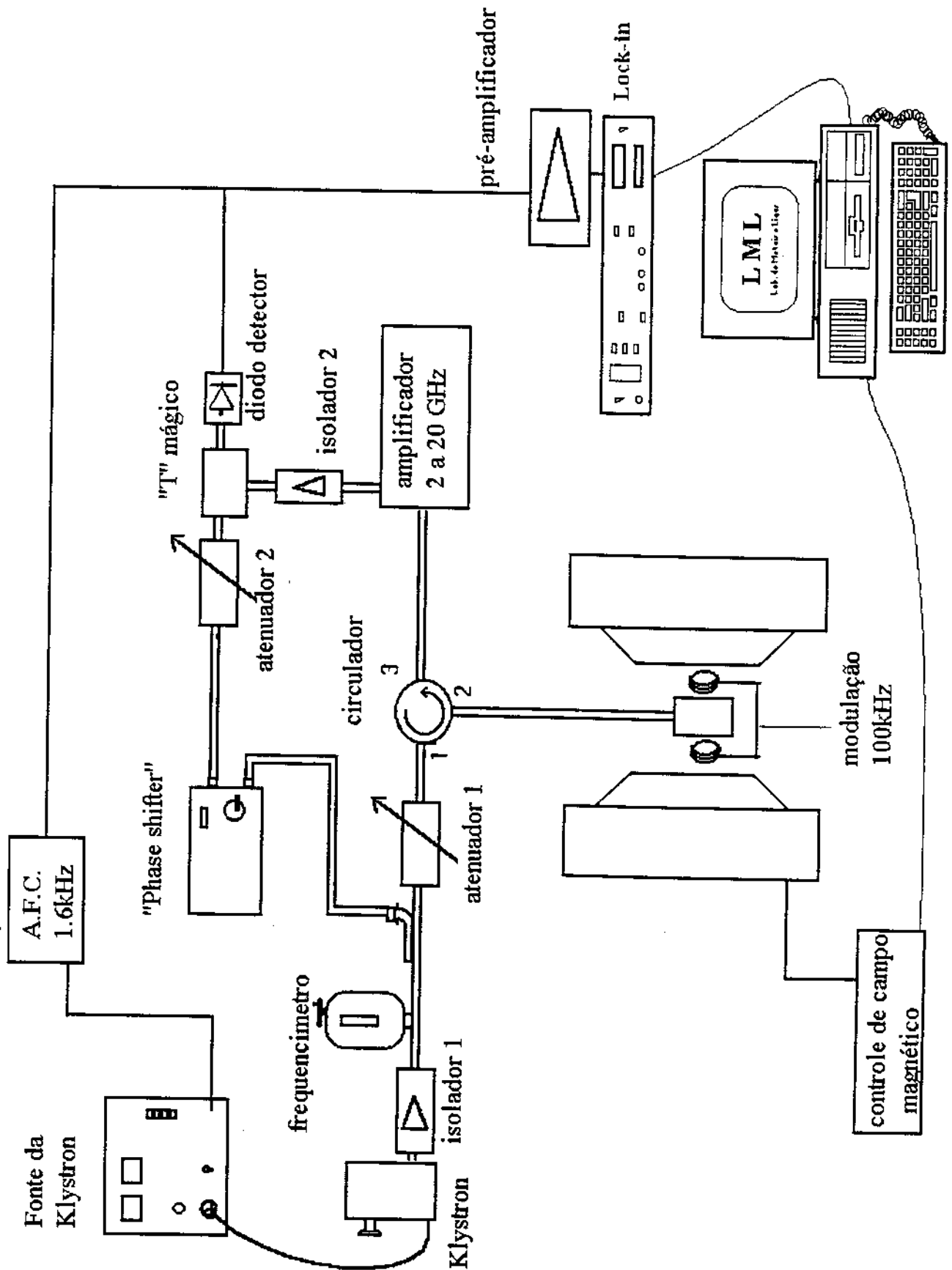


Fig A.1 - Esquema do espectrômetro de R. P.E.

definido pelo intervalo de tensão gerado pela rampa. O campo máximo obtido é da ordem de 12kG.

Tanto o sinal proporcional ao campo quanto a saída do Lock-in são lidos por um microcomputador via um cartão de conversão analógico-digital (A/D) colocados diretamente no barramento do microcomputador, e os dados são armazenados em disquetes para posterior análise.

- O sistema de variação de temperatura:

O sistema de variação de temperatura usado é um sistema Heli-tran de fluxo contínuo de Hélio, o qual foi adaptado para as medidas de R.P.E.. Neste sistema a amostra é pressa a um dedo frio de Cobre, sobre o qual é feita uma prateação para evitar problemas de oxidação e, para garantir um bom contato térmico entre a amostra e o dedo frio, usamos uma pasta térmica.

O dedo frio fica em contato com um reservatório de He líquido (4.2K) e possui um enrolamento de fio resistivo (Ni-Cr) que é utilizado como heater. Este sistema é matido em vácuo de difusora dentro de uma "camisa" de aço inox com rabo de quartzo, de modo que a cavidade é mantida em temperatura ambiente.

A temperatura da amostra é determinada por um termopar de Au:Fe(0.07at %)-Cr colocado próximo à amostra através de um orifício na extremidade do dedo frio. Devido ao gradiente de temperatura estamos limitados à temperatura de 5.5K.

Na Fig.A.2 mostramos um esquema do sistema de temperatura descrito a cima.

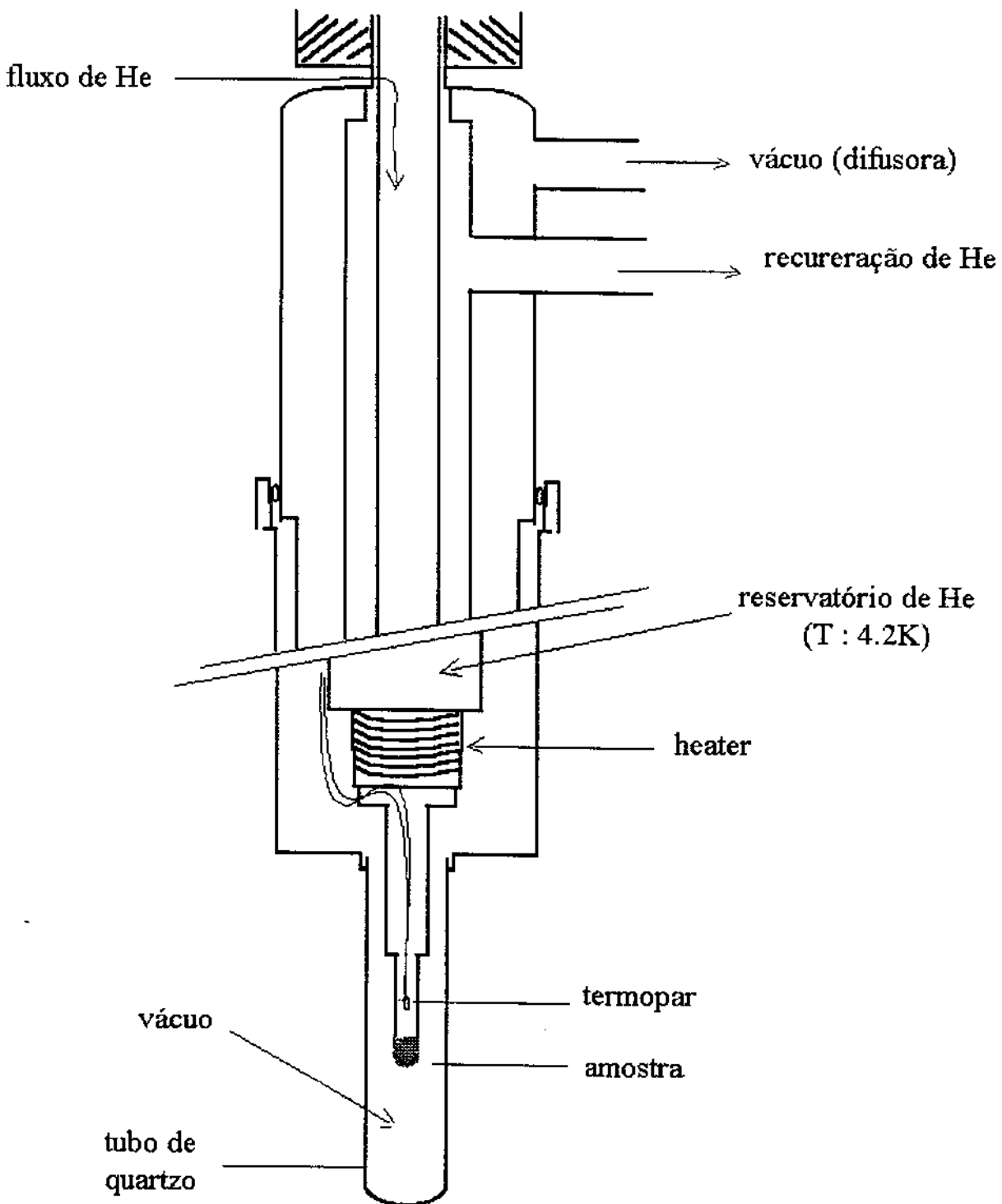


Fig A.2 - Sistema de variação de temperatura usado nas medidas de R.P.E.

- Análise de espectros.

No capítulo I, nós vimos que o espectro de R.P.E. em sistemas metálicos é constituído de ambas as componentes da susceptibilidade, dando origem à forma de linha denominada Dysoniana, dada por :

$$S(H_0) = \chi'' + \alpha \chi'$$

onde χ' e χ'' são descritas pela equação (IA.15). Devido ao sistema eletrônico de detecção do sinal, o espectro experimental é, na realidade, proporcional à derivada desta expressão com relação ao campo magnético :

$$S'(H_0) \propto \frac{-2x + \alpha(1 - x^2)}{(1 + x^2)^2}$$

onde :

$$x = \frac{H_0 - H_{res}}{\Delta H}$$

$$\Delta H = 1/\gamma T_2$$

O espectro experimental digitalizado é então ajustado a esta expressão, acrescida de uma linha de base, por um programa de ajuste específico, onde os principais parâmetros de ajuste são o campo de ressonância, a largura de linha e α . Na figura A.3 mostramos o resultado do ajuste para o espectro de Gd em La₃Al.

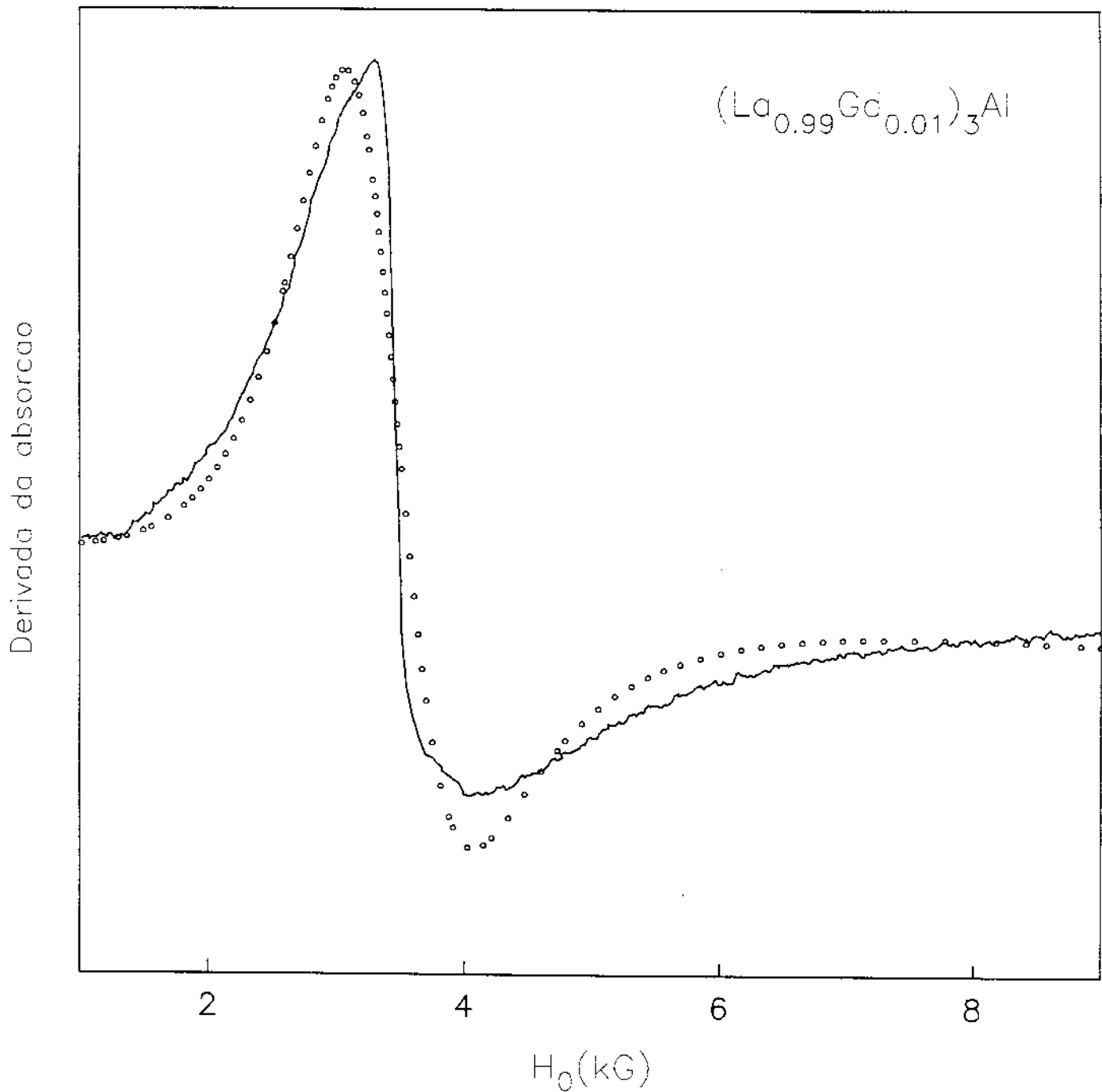


Fig A.3 – Ajuste do espectro de ressonancia de Ga em La_3Al .
(—) dados experimentais, (•••) ajuste.

Apêndice - B - RESISTIVIDADE ELÉTRICA :

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

$$U = \frac{\rho}{A} l I \quad (\text{B.1})$$

onde :

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

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

I : corrente elétrica

ρ : resistividade elétrica do material.

As amostras usadas nestas medidas tinham a forma de lâmina com espessura na ordem de $300\mu\text{m}$, comprimento de 5-7mm e largura de 2-3mm, cortadas da esfera usando uma serra de diamante (0.2mm).

A corrente utilizada no experimento é de 4-20mA com estabilidade de 0.01mA, o que corresponde a uma densidade de corrente entre 0.4 e $3\text{A}/\text{cm}^2$. Esta fonte de corrente foi construída no próprio laboratório e tem controle tanto manual quanto automático (via interface) da intensidade de corrente.

A distância entre os pontos para medida de tensão é de 0.26cm e a tensão medida é amplificada usando um amplificador de ganho variável, construído no próprio laboratório, que nos permite amplificar o sinal com ganho de 180, 420, 840, 1800, 4200 e 8400. Este sinal, agora amplificado (na ordem de mV), pode ser lido diretamente com um milivoltímetro ou pela interface.

Para medidas de temperaturas usamos um sensor de carbon-glass, fixo no suporte da amostra e atrás da mesma. O suporte é envolto por um shield metálico onde enrolamos o heater feito com fio resistivo de Ni-Cr (25Ω). O sistema é então colocado em um Criostato de He líquido.

Para controlar a temperatura, usamos um controlador da LakeShore (modelo: DRC-91CA), com precisão de 0.01K, que comunica com o microcomputador via cartão GPIB. Um esquema da montagem é mostrada na Fig B.1.

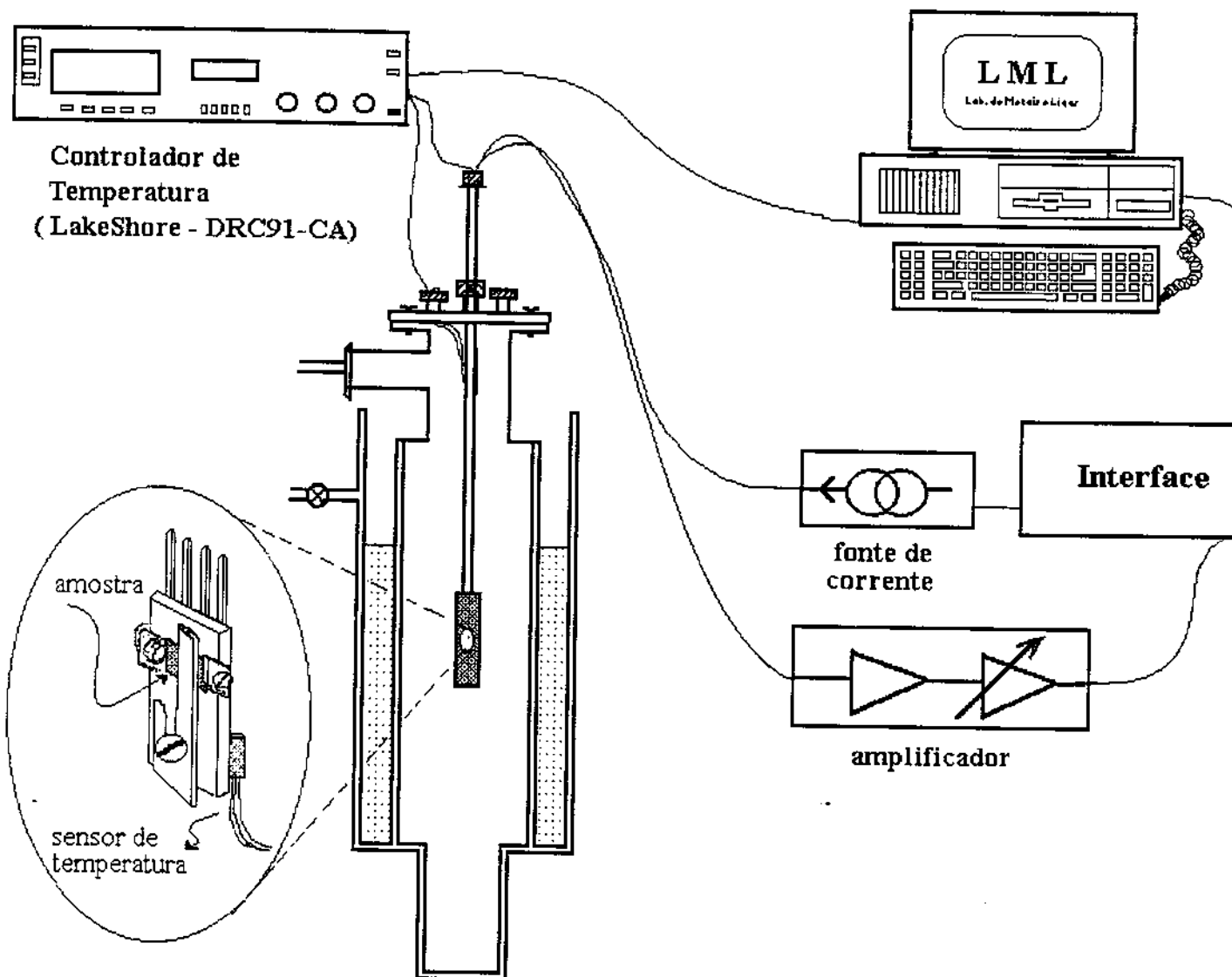


Fig B.1 - Esquema do equipamento de medida de resistividade elétrica em função de temperatura, range de temperatura : 2 a 300K

Um programa em linguagem BASIC compilado foi desenvolvido para a automatização do equipamento. Isto nos permite realizar um conjunto grande de medidas para uma mesma temperatura, possibilitando realizar um tratamento estatístico a fim de diminuir os erros envolvidos na medida.

Este sistema nos permite realizar medidas em um intervalo de temperatura entre 2 e 300K, com precisão de $2 \times 10^{-7} \Omega \text{cm}$.

Apêndice - C - SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (A.C)

Usamos nestas medidas o método de variação de fluxo magnético, também conhecido como método de Faraday. Este método consiste em fazer passar uma corrente A.C. por um solenoide de modo a produzir em seu interior um campo magnético que varia no tempo com uma dependência senoidal :

$$H \propto I n \cos(\omega t) \quad (C.1)$$

onde :

I : amplitude de corrente (A.C.)

n : número de espiras por unidade de comprimento

ω : a frequência da corrente do solenoide

No interior deste solenoide inserimos um conjunto de bobinas chamadas bobinas "pick-up", de modo que teremos um fluxo magnéticos no interior destas bobinas :

$$\phi_m = \oint \vec{H} \cdot d\vec{S} \quad (C.2)$$

Pela lei de Faraday, obtemos uma diferença de potencial ε dada pela variação no fluxo magnético :

$$\varepsilon = - \frac{\partial \phi_m}{\partial t} \propto I n \omega \sin(\omega t) \quad (C.3)$$

Somando em contra fase os sinais obtidos nas duas bobinas pick-up, devemos obter como resposta uma diferença de potencial nula. Colocando então uma amostra magnética (paramagnética) no interior de uma das bobinas, os momentos magnéticos desta tendem a se orientar na direção do campo externo produzido pelo solenoide, de modo que teremos uma contribuição ao campo externo. Esta contribuição é proporcional ao número de momentos magnético da amostra, ou seja, proporcional à susceptibilidade magnética :

$$\vec{H} = \vec{H}_{\text{externo}} + \vec{H}_{\text{amostra}} \quad (C.4)$$

Substituindo o campo total (C.4) nas equações (C.2) e (C.3), obtemos uma contribuição adicional ao sinal da bobina que contém a amostra. Esta contribuição provoca uma descompensação no sinal total, de modo que a diferença de potencial não é mais nula. Este sinal é então detectado por um amplificador "Lock-in" que nos dá como saída um sinal DC cuja amplitude é proporcional a susceptibilidade magnética da amostra.

$$\varepsilon = C \chi \quad (C.5)$$

A constante de proporcionalidade C depende da geometria do sistema, da intensidade de corrente, do número de espiras do solenoide e das bobinas "pick-up" e da frequência utilizada, sendo, assim, muito difícil de ser calculada exatamente. Para determiná-la, mantemos todos estes parâmetros fixos e medimos o sinal produzido por uma amostra cuja susceptibilidade magnética é bem conhecida (amostra padrão). Em nosso caso usamos uma amostra de Dy.

Uma vez determinada a constante de proporcionalidade, a susceptibilidade magnética da amostra a ser estudada, por unidade de massa, pode ser obtida por:

$$\chi = \frac{\varepsilon}{Cm} \quad (C.6)$$

Pequenas diferenças entre as bobinas resultando em diferenças de amplitude e fase do sinal podem interferir no processo de medida, uma vez que estamos interessados em medidas de amostra cuja susceptibilidade é muito pequena, da ordem de 10^{-6} emu. Para evitar que isto ocorra, nosso sistema foi construído com quatro bobinas "pick-up", sendo somado em contra fase o sinal de duas a duas e o resultado é somado usando um sistema eletrônico que nos possibilita um ajuste de amplitude e fase de cada sinal, afim de obtermos como resposta uma diferença de potencial nula na ausência da amostra. Este circuito foi denominado por A-B.

Para obtermos a contribuição da amostra, adotamos o seguinte procedimento: (i) ajustamos o circuito A-B para obtermos um sinal nulo (ou o mais próximo possível) na ausência de amostra, (ii) introduzimos a amostra no interior de uma bobina, na posição de máximo sinal e fazemos a leitura, (iii) retiramos a amostra e fazemos a leitura de "zero" tomando então o sinal da amostra como sendo a diferença entre a leitura e o "zero".

Em medidas de susceptibilidade A.C. quando aplicamos um campo magnético cuja variação temporal é dada pela expressão (C.1), a magnetização resultante na amostra é dada por :

$$M \propto m_0 \cos(\omega t + \theta) \propto \chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t) \quad (C.7)$$

onde χ' é a componente real (ou em-fase) da susceptibilidade e χ'' é a componente imaginária (ou fora-de-fase) da susceptibilidade, o que reflete que a susceptibilidade deve ser tratada como uma grandeza complexa.

A componente χ'' é uma medida de processos dissipativos que ocorrem em sistemas magnéticos, ou seja, se algum processo dependente do tempo ou processos de

relaxação ocorrem no sistema, o momento magnético não segue instantaneamente o campo externo. Com isso θ é não nulo e teremos uma contribuição fora de fase no sinal. Um exemplo onde isto ocorre são amostras supercondutoras como o Nb, cuja susceptibilidade em função da temperatura é mostrada na Fig C.1.

Para determinarmos as duas componentes da susceptibilidade usamos como referência para o "Lock-in" o sinal de uma bobina enrolada externamente ao solenoide, de maneira que mesmo que a fase do sinal seja alterada (por exemplo por variação na temperatura) a fase do sinal de referência sempre acompanhará esta variação. Assim usando dois "Lock-in" (EG&G - modelo 5104) ligados em quadratura, podemos medir tanto a componente real quanto a imaginária.

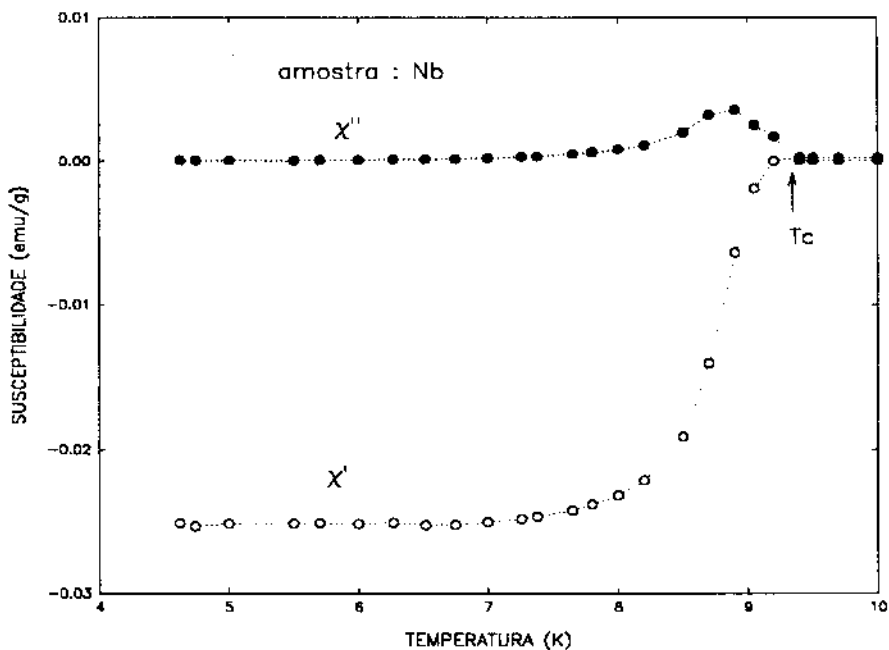


Fig C.1 - Componente real (χ') e imaginária (χ'') da susceptibilidade em função da temperatura para amostra de Nb (supercondutor com $T_c = 9.2K$).

O sistema de bobinas é envolto por um heater e inserido em um criostato de Helio líquido. A leitura e controle de temperatura é feita usando um controlador de temperatura da LakeShore (modelo DRC-91CA), com sensor de carbon-glass. Este sistema nos permite realizar medidas em um intervalo de 2.5 a 40K, mas estamos trabalhando para melhorar o sistema a fim podermos ampliar este intervalo até 300K e automatizar a aquisição de dados. O sistemas de bobinas é mostrado em detalhe na Fig C.2 e um

esquema do equipamento como um todo é mostrado na FigC.3. Na Tab C.1 apresentamos as principais características do equipamento.

Susceptômetro A.C.	
range de temperatura	2,5 a 40 K ($\pm 0,05$)
sensibilidade (máxima)	$5 \cdot 10^{-7}$ emu
precisão (na escala máxima)	$2 \cdot 10^{-7}$ emu
frequência	50 Hz a 1KHz
constante de calibração freq. = 400 Hz (amostra padrão : Dy na forma de pó, diluido em parafina; massa = 80 mg)	$1.64 \cdot 10^7 \mu\text{V}/\text{emu}$

Tab C.1 - Principais caracterisitcas dos susceptometro A.C.

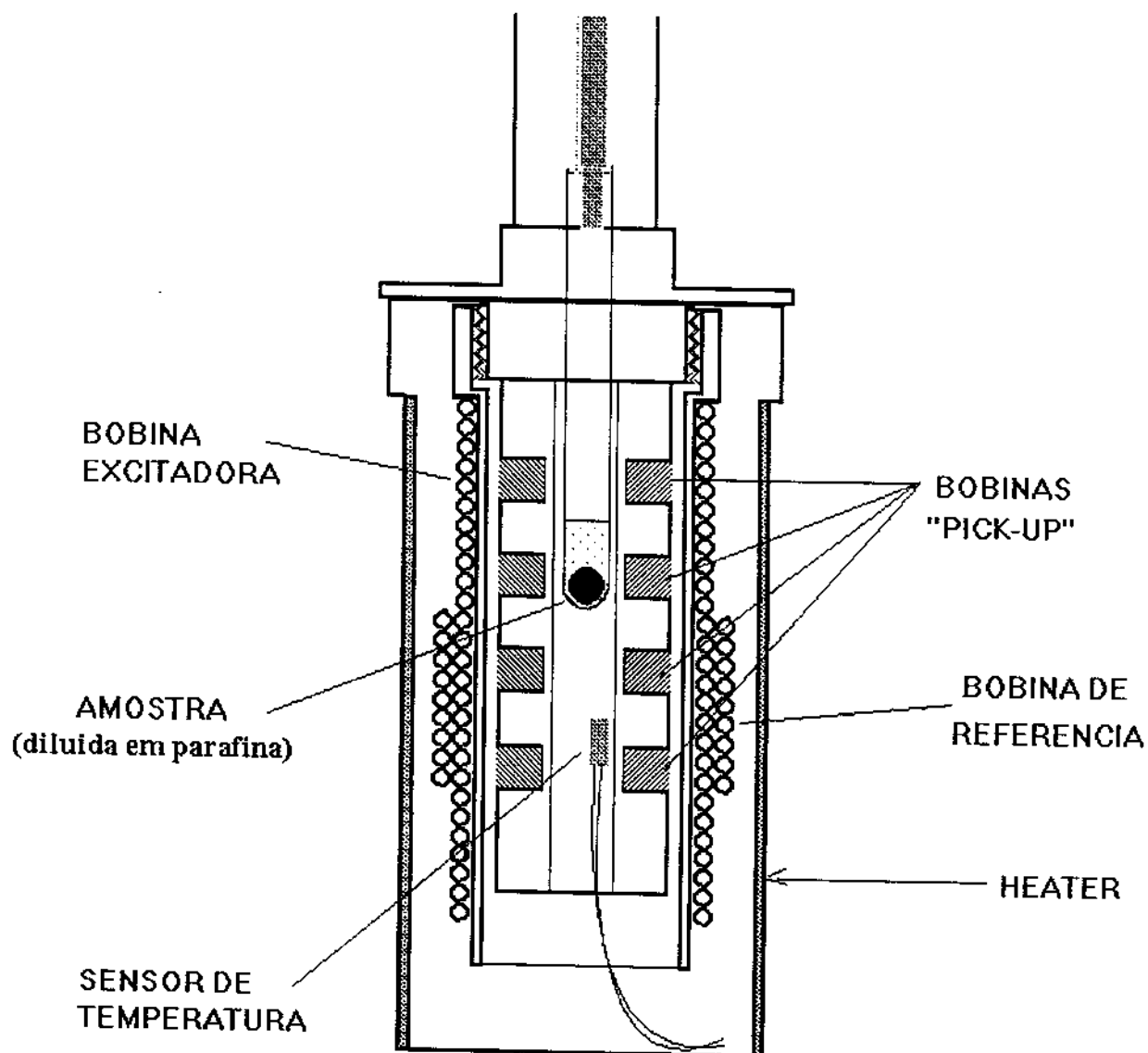


Fig C.2 - Detalhe do sistema de bobinas do susceptômetro AC.

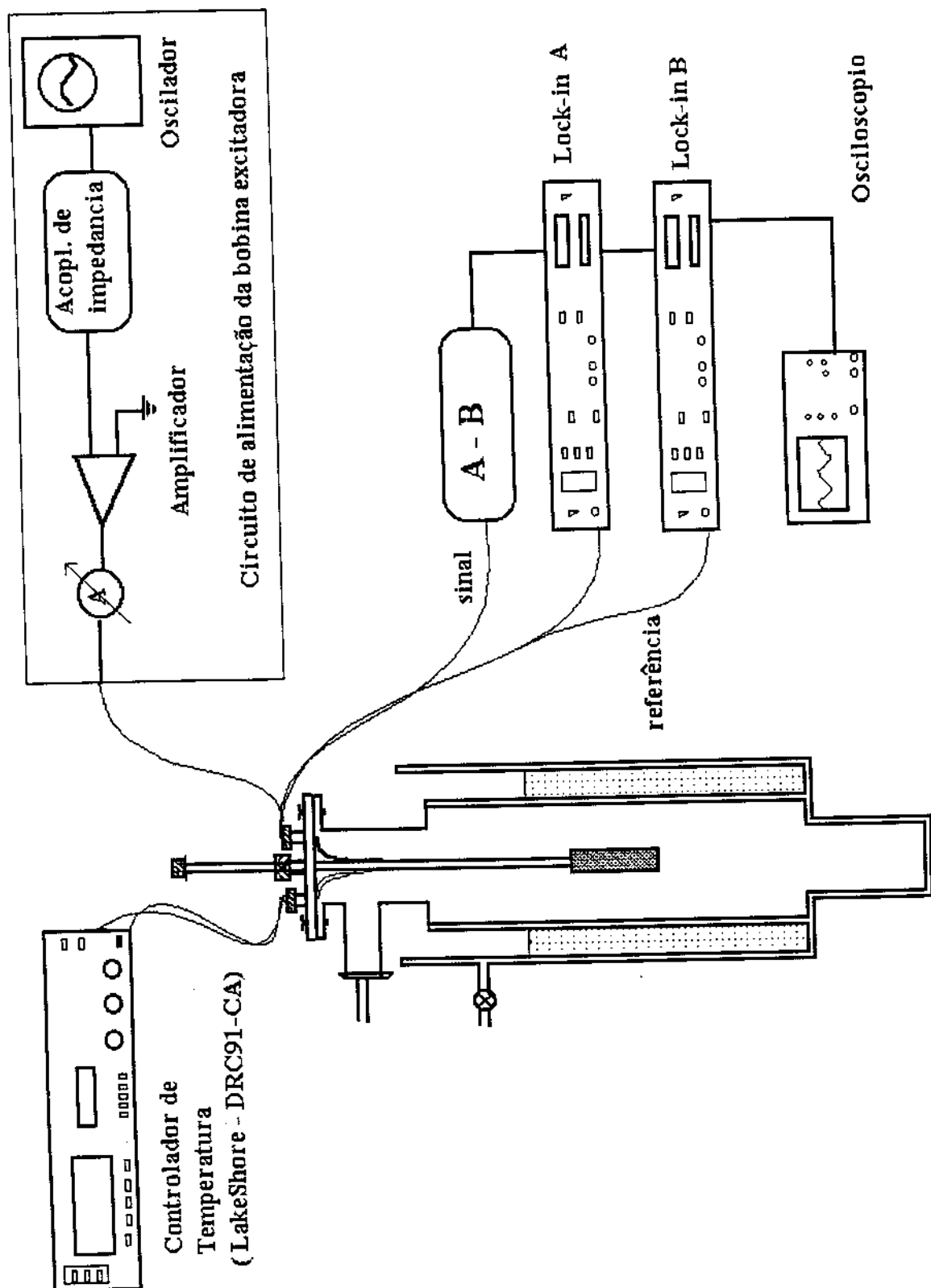


Fig C.3 - Esquema do susceptômetro AC

REFERÊNCIAS

- [1] - Stewart G. R, Reviews of Modern Physics, **56**, nº 4, 755 (1984)
- [2] - Steglich F., Rauchschalbe U., Gottwick U., Mayer H.M., Sparn G., Grewe N., Poppe and Franse J.J.M., J. Appl. Phys., **57**, 3054 (1985)
- [3] - De Visser A., "UPt₃, heavy fermions and superconductivity" Tese apresentada na Universidade de Amsterdam em 1986.
- [4] - Endstra T., Nieuwenhuys G.J., and Mydosh, Physical Review B, **48**, nº 13, 9595 (1993)
- [5] - Chen Y.Y., Lawrence J.M., Thompson J.D., Willis J.O., Physical Review B, **40**, 10766 (1989)
- [6] - Van Vucht J.H.N., Philips Research Reports, **16**, nº 1, 1 (1971)
- [7] - Doniach S., Physica B, **91**, 231 (1977)
- [8] - Gignoux D., Gomez-Sal J.C., Physical Review B, **30**, nº 7, 3967 (1984)
- [9] - Read N., Newns D.M., Doniach S., Physical Review B, **30**, nº 7, 3841 (1984)
- [10] - Continentino M.A., Japiassu G. M., Troper A., Physical Review B, **39**, nº 13, 9734 (1989)
- [11] - Continentino M.A., Japiassu G. M., Troper A., J. Appl. Phys., **73**, nº 10, 6631 (1993)
- [12] - Tian D.P., Keiter H., Solid State Communications, **87**, nº 9, 863 (1993)
- [13] - Bonville P., Imbert P., Jéhanno G., Gonzalez-Jimenez F., Hartmann-Boutron F., Physical Review B, **30**, nº 7, 3672 (1984)
- [14] - Gandra F.G., Pontes M.J., Schultz S., Oseroff S.B., Solid State Communications, **64**, nº 6, 859 (1987)

- [15]- Gandra F.G., Schultz S., Oseroff S.B., Fisk Z., Smith J.L, Phys.Review Letter, **55**, n° 24, 2719 (1985)
- [16]- Krivenko S.A., Zenin A.G.Khaliullin, Sov. Phys. JETP **73**, n° 3, 576 (1991)
- [17]- Coldea M., Schaeffer H., Weissenberger V., Elschner B., Z.Phys. B - Condensed Matter **68**, 25 (1987)
- [18]- Schlott M., Elschner B., Herrmann M., Assmus W., Z.Phys. B - Condensed Matter **72**, 385 (1988)
- [19]- Al'tshuler T.S., Kataev V.E., Khaliullin G.G., Sov. Phys. Solid State **25**, n° 7, 1239 (1983)
- [20]- Alekseevskii N.E., Garifullin I.A., Kochelaev B.I., Kharakhash'yan E.G., Sov. Phys. JETP, **45**, n° 4, 799 (77)
- [21] - Poole C.P. Jr., "Electron Spin Resonance, a comprehensive treatment of experimental techniques", Interscience, New York. 1967
- [22] - Abragam A., Bleaney B., "Electron Paramagnetic Resonance Transition ions", Dover, New York, 1986
- [23]- Slichter C.P. "Principles of Magnetic Resonance" (Berlin Heidelberg : Springer-Verlag) (1978)
- [24] - Kittel C., "Introduction to Solid State Physics", Wiley & sons, New York, 1966
- [25]- Barnes S.E., Advances in Physics,**30**, n° 6, 801 (1981)
- [26]- Hutchings M.T., Solid State Phys. **16**, 227 (1966)
- [27]- Lea K.R., Leask M.J.M. and Wolf W.P., J.Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962)
- [28]- Segal E. and Wallace W.E., J. Solid State Chemistry **2**, 347 (1970)
- [29]- Friedel J., Can J. Phys. **34**, 1190 (1956); Nuovo Cimento (Suppl.) **7**, 287 (1958)
- [30]- Anderson W.P., Phys. Rev. **124**, 41 (1961)

- [31]- Zener C., Phys. Rev. **81**, 440 (1951)
- [32]- Kasuya T., Progress of Theoretical Phys. **16**, nº 1, 45 (1956)
- [33]- Ashcroft N.M. and Mermin, "Solid State Physics" (1976)
- [34]- Kondo J., Progress of Theoretical Phys. **28**, nº 5 (1962)
- [35]- Korringa J. Physica XVI 7, nº 8, 601 (1950)
- [36]- Kondo J., Solid State Physics **23**, 183 (1969)
- [37]- Ruderman M.A. and Kittel C., Phys. Rev. **96**, nº 1 (1954)
- [38]- Yosida K, Phys. Rev. **106**, nº 5 (1957)
- [39]- Van Vleck, Rev. Mod. Phys **34**, 681 (1962)
- [40]- Kondo J., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) **32**, 37 (1964)
- [41]- Kondo J., Solid State Physics **23**, 183 (1969)
- [42]- Gschneidner K.A.Jr. and Calderwood F.W., Binary Alloy Phase Diagrams
- [43]- Buschow K.H.J., Philips Res. Repts **20**, 337 (1965)
- [44]-Van Daal H.J., Buschow K.H.J., Phys. Stat. Sol. (a) **3**, 853(1970)
- [45]- Sera M., Satoh T., Kasuya T., J. Mag. Magnetic Materials **63 & 64**, 82 (1987)
- [46]- Sakurai J., Matsuura T. and Komura Y., Journal de Physique, colloque C8, nº 12, 49, 783 (1988)
- [47]-Suzuki T., Aoki Y., Nishigori S., Fujita T., Murashita Y. and Sakurai J., J. Mag. Magn. Mat. **90 & 91**, 482 (1990)
- [48]- Lawson A.C., Lawrence J.M., Thompson J.D. and Williams A., Physica B **163**, 587 (1990)
- [49]- Okuda K., Noguchi S. and Takigawa Y., J. Physical Society of Japan **58**, nº8, 2630(1989)

- [50]- Percheron A., Achard J.C., Gorochov O., Cornut B., Jérôme D. and Coqblin B., Solid State Communications, **12**, 1289 (1973)
- [51]- Coqblin B. and Schrieffer J.R., Physical Review **185**, n° 2, 847 (1969)
- [52]- Garde C.S., Ray J. and Chandra G., J. Phys Condens. Matter **1**, n° 16, 2737 (1989)
- [53] - Mader K.H and Swiftwm., J Phys. Chem. Solids **29**, 1759 (1969)
- [54]- Hardiman M., Pellisson J., Barnes S.E., Physical Rev. B, **22**, n°5, 2175 (1980)
- [55]- Moriya T., J. Phusical Soc. of Japan, **18**, n°4, 516 (1963)
- [56]- Giovannini B., Pincus P., Gladstone G. and Heeger A.J., J. Phys. (Paris) **32I**, (suppl. coll.) C1 - 163 (1971)