

CORRELAÇÃO ENTRE MEDIDAS DE EPP E TEMPERATURA
CRÍTICA EM COMPOSTOS SUPERCONDUTORES
COM IMPUREZAS MAGNÉTICAS

Roberto de Mello Stein ✓

ORIENTADOR:

Caston E. Barberis

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Cam-
pinas, como pré-requisito pa-
ra a obtenção do título de -
Mestre em Ciências.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"APÊNDICE"

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMENTOS	iii
CAPÍTULO I	
I.1 MOMENTOS MAGNÉTICOS LOCALIZADOS EM METAIS	1
I.2 EPR EM METAIS	6
I.3 SUPERCONDUTIVIDADE	11
CAPÍTULO II	
II.1 CRIOSTATO METÁLICO	20
II.2 CRIOSTATO DE EPR	24
II.3 SISTEMA DE He ³	27
II.4 SONDA PARA MEDIDAS DE TEMPERATURA E CAMPOS CRÍTICOS	31
II.5 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	35
II.6 ESPECTROMETRO DE EPR	38
CAPÍTULO III	
III.1 RAIOS-X	44

III.2	MEDIDAS DE TEMPERATURA CRÍTICA	50
III.3	MEDIDAS DE EPR	54
III.4	MEDIDAS DE CAMPO CRÍTICO	59
	BIBLIOGRAFIA	63

RESUMO

Esse trabalho tem por objetivo relacionar medidas de ressonância magnética eletrônica (EPR) e supercondutividade, utilizando compostos AB_2 com fases de Laves na presença de impurezas magnéticas de terras raras. Confirma-se o comportamento da temperatura de transição supercondutora que decresce com o aumento da concentração de impureza magnética e o fenômeno de destruição da supercondutividade via campo magnético estático penetrando no estado de vórtices.

Pudemos ainda, usando o modelo proposto por Abrikosov e Gor'kov para ligas supercondutoras com impurezas magnéticas, estimar a razão entre os parâmetros de troca do Gd e Nd e compará-la com a razão obtida para as mesmas terras raras valendo-nos de medidas de EPR e da relação de Korringa para a largura de linha, levando-se em conta a interação de troca entre o spin da impureza e o spin dos elétrons de condução como foi proposta por Kondo no modelo para explicar a resistividade.

ABSTRACT

We present an experimental correlation between Electron Spin Resonance (ESR) data and critical temperatures (T_c) in superconductors with magnetic impurities. Our experiments, most of them done on $(Zr_{1-x}Gd_x)Ir_2$ and $(Zr_{1-x}Nd_x)Ir_2$ diluted alloys ($x \leq 0.16$) permit us to correlate the exchange parameters as obtained from the dependence of T_c with concentration and the value extracted from the thermal broadening of the ESR lines.

AGRADECIMENTOS

A J.P. Donoso que me introduziu nesse grupo de trabalho.

A J.F. Suassuna que me orientou no período de iniciação.

A F.C.G. Gandra com quem reparti árduas horas de trabalho.

A G.F. de Celis e A.A. Campineiro pelo auxílio indispensável na construção e manutenção dos equipamentos.

Ao Prof. Dr. Ney F. de Oliveira Jr. pelo auxílio - prestado.

A Prof^a Iris Torriani pela cessão do equipamento e horas do seu trabalho.

Aos Professores que dedicaram seu tempo na tarefa de ensinar confiando em meu futuro.

Aos técnicos e funcionários pela conservação do local em condições de trabalho.

A FAPESP que subsidiou este trabalho.

Em especial aos professores G.E. Barberis e C. Retto ri que dividiram entre si a responsabilidade de me encaminhar nessa jornada e por tantas e benéficas discussões que ultrapassaram o âmbito do ensino e se tornaram valiosas lições de vida.

As pessoas que me são especialmente queridas, porque seus afetos me incentivaram nas horas amargas e me proporcionaram descanso nas horas de gozo.

Em especial a DEUS que me permitiu desfrutar todas - essas graças.

I.1 - "MOMENTOS MAGNÉTICOS LOCALIZADOS EM METAIS".

Sempre que falamos em ligas metálicas ou compostos intermetálicos com impurezas magnéticas, surgem discussões a respeito de momentos magnéticos localizados. Por momento magnético localizado, entendemos um momento magnético associado ao átomo de impureza, fixo a rede, com grau de liberdade de spin e conseqüentemente uma dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura do tipo Curie-Weiss ou seja a susceptibilidade magnética é proporcional a T^{-1} para altas temperaturas.

A situação física é aquela na qual um átomo da rede é substituído pela impureza criando um defeito no potencial, suposto periódico, perturbando os elétrons de condução que reagem no sentido de blindar o átomo estranho através de uma polarização. Em outras palavras, o elétron que estava livre na banda de condução criada pelo potencial da rede, entra em contato com o potencial criado pelo átomo estranho através de uma superposição das funções de onda e passa a formar juntamente com o íon o momento magnético localizado.

Esses momentos magnéticos localizados são um fato experimentalmente comprovado. Clogston e outros (1962), realizaram experiência de susceptibilidade magnética usando o ferro dissolvido em vários metais de transição e ligas, havendo casos como no Ródio (Rh) em que havia momentos bem definidos. Existe ainda uma grande quantidade de artigos com exemplos de momentos localizados, podendo-se ter acesso a uma vasta bibliografia através dos artigos de Friedel (1956-58).

Diante dessa vasta evidência da existência de momentos localizados, Anderson (1961) realizou um estudo teórico que veio iluminar a análise das condições necessárias a um metal para a presença ou ausência de momentos localizados de íons dissolvidos na rede.

Anderson considerou a interação de um íon de impureza com a camada d incompleta e uma banda de condução do tipo s. Embora os cálculos estejam feitos para um único nível não degenerado, ele pode ser facilmente estendido para os casos de níveis d ou f degenerados.

O seu modelo pode ser facilmente resumido, partindo - se da descrição do Hamiltoniano proposto, que consta de quatro termos:

$$H = H_{0f} + H_{0d} + H_{corr.} + H_{sd} \quad I.1.1$$

O primeiro termo apresentado é a energia do eletrôn - livre não perturbado:

$$H_{0f} = \sum_{k,s} E_k n_{ks} \quad I.1.2$$

onde E_k é a energia do estado do eletrôn livre com mo - mento k e spin s e n_{ks} é o número de ocupação para o momento k e spin s

$$n_{ks} = c_{ks}^* c_{ks}$$

e c_{ks} e c_{ks}^* são os operadores de destruição e criação do eletrôn livre.

Em metais reais o "estado do eletrôn livre" deve ser - tomado como consistindo das camadas de eletrôn livre s e p para as quais - os eletrôn quase livres são uma boas aproximação.

O segundo termo é o da energia não perturbada do esta - do d do átomo de impureza:

$$H_{0d} = \sum_s E_d n_{ds} \quad I.1.3$$

O terceiro termo é a energia repulsiva entre as fun - ções d :

$$H_{\text{corr.}} = U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \quad \text{I.1.4}$$

Essa energia é a repulsão coulombiana entre elétrons de spin opostos que impede que mais elétrons ocupem o orbital d. Tomemos, como exemplo, íons de Fe^{++} diluídos na rede. A energia de correlação entre os elétrons do íon de ferro, impede que um íon tenha valência três (Fe^{+++}) doando um elétron, enquanto outro íon tenha valência um (Fe^+) capturando um elétron. Essa energia é a responsável pela estabilidade do íon na rede.

O quarto e essencial termo do Hamiltoniano, é a interação s - d :

$$H_{sd} = \sum_{k,s} V_{dk} (c_{ks}^* c_{ds} + c_{ds}^* c_{ks}) \quad \text{I.1.5}$$

Esse termo mistura os estados d e os estados k, através do potencial V e permite a polarização em torno do íon provocando a formação do momento localizado.

Vemos então (fig. 1) que se a energia de correlação é grande, ela tende a afastar os estados virtuais em energia e portanto a localizar o momento magnético. Por outro lado, se o termo de mistura V_{dk} entre os elétrons d e os elétrons de condução é grande, o "parâmetro de largura do estado virtual"

$$\Delta = \pi \langle V_{dk}^2 \rangle n(E) \quad \text{I.1.6}$$

é também grande, estendendo os estados d num amplo intervalo de energia.

Então se a largura do estado virtual aumenta muito de

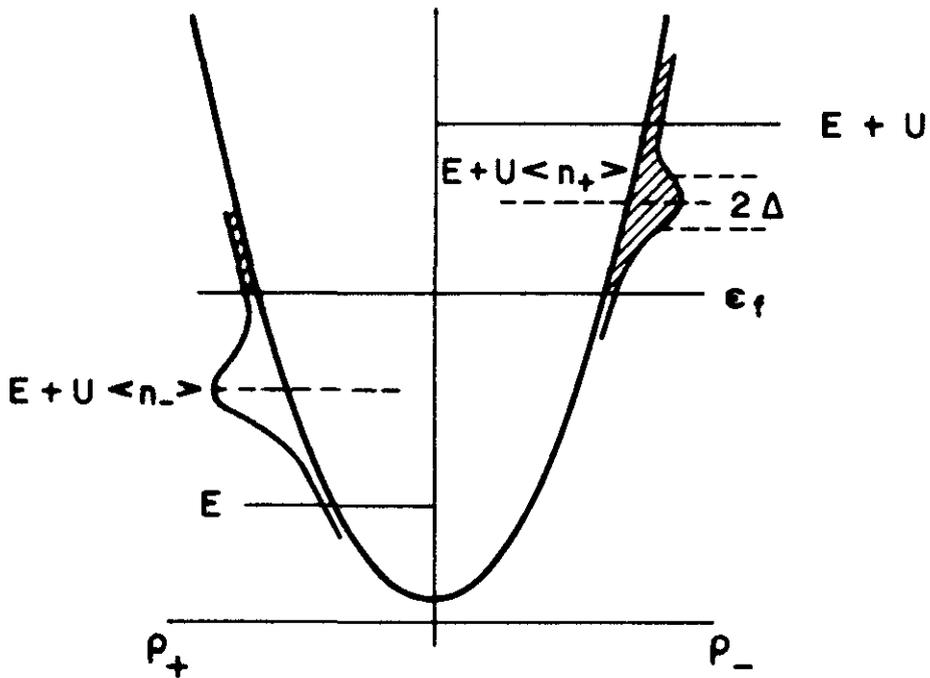


FIGURA 1 : distribuição da densidade de estados no caso magnético. As protuberâncias em $E + U <n_{\pm}>$ e $E + U <n_{\mp}>$ são os "estados virtuais" d com largura 2Δ para spins para cima e para baixo, respectivamente. Os números de elétrons $\langle n_{\mp} \rangle$ $\langle n_{\pm} \rangle$ que ocupam esses estados são calculados através da região hachurrada, abaixo da superfície de Fermi.

vido a interação V_{dk} o número de elétrons com spin para cima vai se tornando equivalente ao número de elétrons com spin para baixo e portanto há uma redução do momento magnético. No caso limite $\langle n_+ \rangle = \langle n_- \rangle$, não é possível manter o momento, e o estado é não - magnético.

Da literatura podemos ter uma idéia da ordem dessas - interações para os íons de terra raras: $U \sim 10$ eV e $V_{fk} \sim 1$ eV, de forma - que os momentos magnéticos localizados ocorrem praticamente em todos os ca - sos.

Por outro lado, Schrieffer e Wolf (1966), mostraram - que através de uma transformação canônica podiam relacionar o modelo de An - derson para momentos localizados, com o modelo de Kondo (1964).

Kondo propusera uma interação de troca do tipo s-d - com dependência antiferromagnética na energia ($J_{kk'}$)

$$H_{sd} = -2J_{kk'} (g-1)^2 \vec{J} \cdot \vec{S} \quad \text{I.1.7}$$

onde \vec{J} é o spin da impureza e \vec{S} o spin dos elétrons de condução e g o fator de Landé.

Schrieffer e Wolf mostraram ainda que no caso limite - em que a mistura s-d é pequena, o que torna favorável a ocorrência de mo - mentos localizados, os dois modelos são equivalentes.

Porém a forma da Hamiltoniana de Anderson é a mais co - mumente usada na literatura, e é a que permite obter mais facilmente os pa - râmetros usados em EPR.

I.2 - "EPR EM METAIS"

A ressonância magnética nuclear (NMR) em metais (bem como em isolantes), foi realizada antes da ressonância magnética eletrônica (EPR), por alguns motivos de ordem física e outros de ordem técnica.

A linha de EPR em metais é muito larga se comparada com isolantes e também o "skin-depth" para a penetração de microondas é muito pequeno. Dessa forma são necessários baixa temperatura (He^4 líquido) e equipamentos de alta sensibilidade para que se possa ver a ressonância. No entanto no caso de NMR, o "skin-depth" é maior e o acoplamento fraco entre os spins nucleares, permitia o estudo a altas concentrações. Por essas razões, a NMR em metais foi feita primeiramente.

Em 1950, Knight já observara um deslocamento na frequência de ressonância do Cu^{63} em cobre metálico, um pouco mais alta que a observada no composto CuAl que é diamagnético.

Outro fenômeno também observado, foi o aumento da largura de linha da ressonância, linearmente com a temperatura.

Esses fenômenos foram explicados a partir da hipótese de uma interação de contato super-hiperfina entre o spin nuclear e os elétrons de condução.

$$H_{\text{hip}} = a \vec{I} \cdot \vec{S} \quad \text{I.2.1}$$

onde a é a constante de interação hiperfina, \vec{I} o spin nuclear e \vec{S} é o spin do elétron de condução. Korrynga (1950) mostrou que a relaxação podia ser explicada por essa interação e chegou a relação entre o deslocamento de Knight (H/H) e o tempo de relaxação (T_1)

$$T_1 (\Delta H/H)^2 = \hbar / k_b T g^2 \quad \text{I.2.2}$$

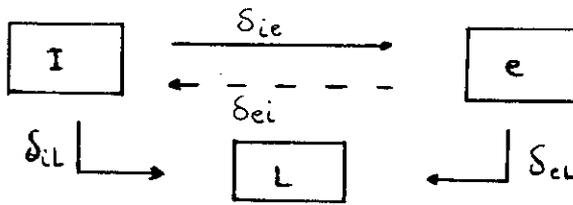
sendo conhecida em NMR como relação de Korringa.

O sucesso desse modelo levou os cientistas a proporem uma interação semelhante entre o spin eletrônico da impureza e o spin do eletron de condução, para utilização no caso de EPR.

O argumento usado era que da interação resultaria uma polarização dos eletrons de condução que provocariam um campo efetivo visto pelo íon, responsável pelo deslocamento de g . Outro argumento era de que a interação de troca provocaria uma relaxação do íon via eletron de condução que seria responsável pelo aumento da largura de linha de EPR linearmente com a temperatura.

Coube a Hasegawa (1959) realizar um trabalho que se tornaria o primeiro tratamento realmente claro a respeito de ressonância de impurezas magnéticas em metais. Hasegawa partiu do princípio de que as impurezas não eram totalmente independentes, apenas perturbadas levemente pelos eletrons de condução. Ele propôs que a interação de troca acoplaria as magnetizações das impurezas e durante o tratamento escreveu a magnetização dos eletrons de condução utilizando-se da expressão do campo molecular.

Para resolver esse modelo, Hasegawa duas equações fenomenológicas do tipo Bloch, acopladas e resolvendo-as para o caso do limite adiabático. Nesse caso ele mostrou que quando a relaxação eletron de condução - momento local (δ_{ei}) for muito mais rápida que a razão de relaxação eletron de condução - rede (δ_{e1}) e ainda quando a razão de relaxação direta da impureza magnética com a rede (δ_{i1}) for muito menor que todas as outras ($\delta_{i1} \ll \delta_{ei}, \delta_{e1}$), então haveria um engarrafamento na ressonância. Nestas condições limites nos não devemos esperar deslocamento da linha de ressonância (deslocamento de g), nem tampouco algum alargamento da linha de ressonância através da interação s-d.



A situação física é que um íon de impureza transfere energia a um elétron da banda de condução, porém antes que esse elétron relaxe com a rede ele encontra outro íon de impureza.

Hasegawa mostrou que um momento localizado com $g=2$ e na presença de engarrafamento deveria relaxar para a rede via elétron de condução, da seguinte forma:

$$\Delta H = \frac{\delta_{eL}}{\delta_{ie} + \delta_{eL}} \Delta H_{\text{korringa}} \quad \text{I.2.3}$$

onde

$$\Delta H_{\text{korringa}} = \pi |J_{\text{ex}} n(E_f)|^2 K_B T/\hbar \quad \text{I.2.4}$$

lembrando-se que a expressão I.2.3 é válida no limite em que os efeitos dinâmicos são muito pequenos, e a expressão I.2.4 é a razão de Korringa derivada em analogia com NMR, utilizando-se a interação de troca com J no lugar do parâmetro hiperfino e o spin eletrônico da impureza ao invés do spin nuclear

$$H_{\text{int}} = -2J_{\text{ex}} \vec{S} \cdot \vec{s} \quad \text{I.2.5}$$

e $n(E_f)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi.

Portanto com relação a equação (I.2.3), no caso engarrafado, $\delta_{eL} \ll \delta_{ie}$ o que implica que ΔH é muito pequeno. No caso oposto quando $\delta_{eL} \gg \delta_{ie}$, caso não engarrafado, ΔH se transforma na relação de Korringa (I.2.4) para a relaxação via elétrons de condução.

Fisicamente a largura de linha de Korringa expressa a razão de transferência de energia do íon de impureza para a rede, portanto se a velocidade de transferência de energia eletrôn-rede é grande o sistema não é engarrafado, por outro lado se a velocidade de transferência de energia eletrôn-rêde é pequena comparada com a velocidade de transferência entre íon-eletron, então o sistema será engarrafado e o eletrôn irá transferir sua energia a outro íon.

Para o caso do deslocamento de g, Hasegawa prevê:

$$\Delta g = \Delta g_0 \frac{\delta_{e1}^2}{(\delta_{ei} + \delta_{e1})^2} \quad \text{I.2.6}$$

onde Δg_0 é o deslocamento de g devido a interação de troca na ausência de engarrafamento (deslocamento de Yosida, 1957).

$$\Delta g_0 = N^{-1} n(E_f) J_{ex}(\vec{q}=0) \quad \text{I.2.7}$$

onde $n(E_f)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi e $J_{ex}(\vec{q}=0)$ é o parâmetro de troca onde $\vec{q}=\vec{K}-\vec{K}'$ e \vec{K} e \vec{K}' são os momentos dos elétrons de condução.

Novamente se supomos o sistema engarrafado $\delta_{ei} \gg \delta_{e1}$, o valor de Δg fica muito pequeno tendendo a zero no limite. Caso contrário $\delta_{ei} \ll \delta_{e1}$, Δg se aproxima do valor de deslocamento de Yosida (1957) do sistema não engarrafado.

Até agora falamos da interação de troca usando-se de estados s. No entanto quando temos um estado não s ou com momento angular L não blindado, precisamos de um novo número quântico $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, segundo a regra de Hund para o estado fundamental, onde \vec{J} é o momento angular total,

\vec{L} o momento angular orbital e \vec{S} o momento angular de spin. Essa mudança de números quânticos causa uma alteração nas expressões, da hamiltoniana de troca bem como na relação de Korringa. Como será de utilidade mais tarde - cabe-nos apresentá-la agora.

Na interação de troca precisamos substituir \vec{S} pela sua projeção na direção do momento angular total \vec{J} . Então:

$$H_{int} = -2 J_{ex} (g-1) \vec{J} \cdot \vec{S} \quad 1.2.8$$

onde g é o fator g de Landé.

Da mesma forma obtemos uma nova expressão para a relação de Korringa:

$$\Delta H = \frac{\pi}{2\mu_B} g_{ef}^2 \left| \frac{(g-1)}{g} J_{ex} n(E_f) \right|^2 K_B T \quad 1.2.9$$

onde g_{ef} é o valor de g medido experimentalmente.

Com essa relação podemos então avaliar o parâmetro de troca (J_{ex}) simplesmente com medidas de EPR onde obtemos a relação de Korrin ga ($\Delta H/\Delta T$) e o valor de g_{ef} e medidas de calor específico para avaliarmos a densidade de estados, uma vez que os outros termos são constantes.

I.3 - "SUPERCONDUTIVIDADE"

Foi comentada a presença de momentos magnéticos localizados, de íons de terras raras em ligas diluídas e compostos metálicos e a sua interação com os elétrons da banda de condução, bem como sua relaxação através desses elétrons. Devido a essa íntima relação entre as impurezas e os elétrons da banda, nada mais interessante do que estudar o comportamento dessa interação numa matriz supercondutora e dessa forma analisar o efeito do momento magnético localizado interagindo com os pares de Cooper.

Em contraste com impurezas não magnéticas, impurezas magnéticas formando momentos magnéticos localizados, modificam significativamente as propriedades dos metais supercondutores nos quais são introduzidas. A principal delas e a qual vamos analisar é a redução da temperatura crítica de transição do estado normal ao supercondutor (T_c) induzida pela presença de pequenas concentrações desses íons magnéticos. Esse experimento foi feito por Matthias e outros (1958), observando-se o comportamento de uma série de ligas diluídas pela substituição de 1% de íons de terra rara (RE) em lântano (La) que é o único membro da família RE que é supercondutor. La tem valência 3+ e configuração $(Xe)4f^0$.

Para esse estudo, Matthias e seus colaboradores utilizaram medidas de T_c para cada uma das ligas que podem ser vistas na figura 2.

Dois resultados foram constatados: primeiro, o decréscimo da temperatura de transição do La em função da concentração de RE era linear e o segundo e mais importante fato, foi de que o decréscimo de T_c para 1% de RE em La estava relacionado com o spin da impureza de RE ao invés de estar relacionado com o momento efetivo, como mostra a figura 2. - Esse último resultado levou Herring (1958) e depois Suhl e Matthias

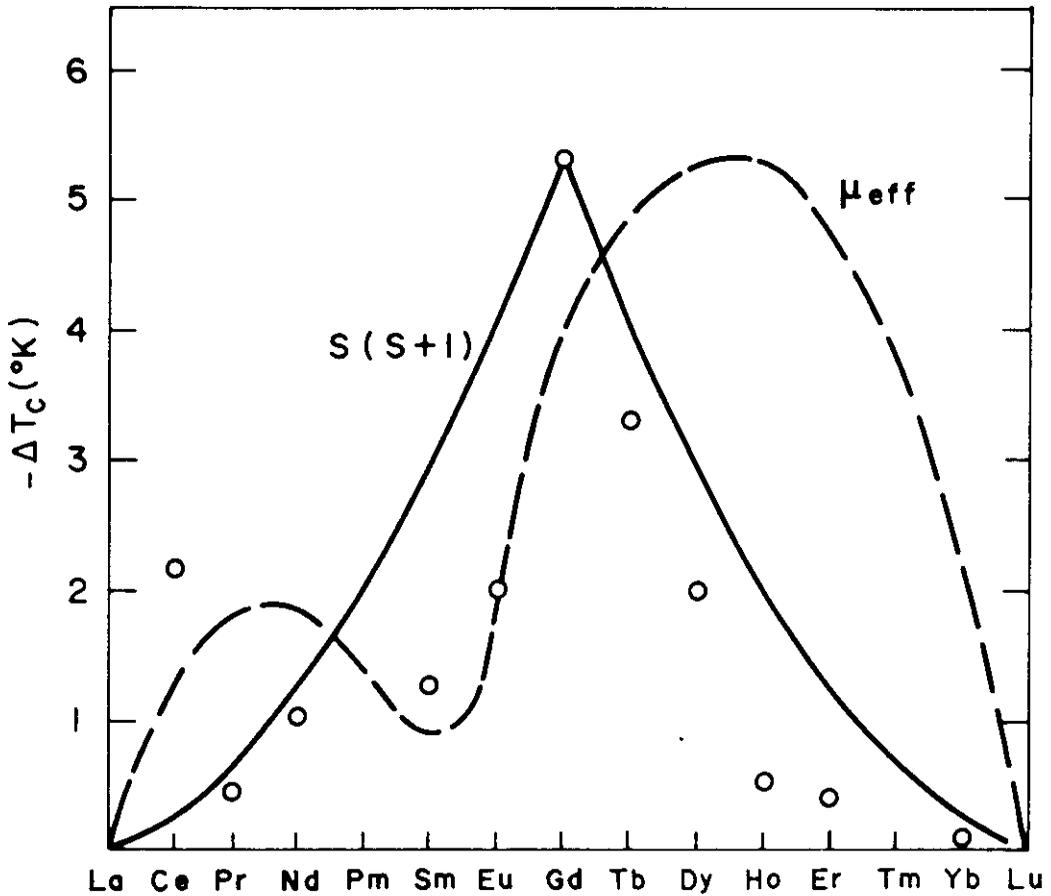


FIGURA 2: diminuição da temperatura de transição supercondutora do La com a adição de 1% RE. A linha sólida é a variação do fator de spin $S(S + 1)$ enquanto a curva pontilhada é a variação do momento magnético efetivo resultante da adição das terras raras.

(1959) a propor como interação responsável por esse efeito, a interação de troca entre o spin da impureza e o spin do elétron de condução (I.2.5 e .. I.2.8).

A pergunta que surge é como essa interação age nos pares de Cooper para promover o decaimento de T_c ou conseqüentemente a quebra ou inibição dos pares de elétrons?

Para responder a essa pergunta é preciso primeiro entender como os pares de Cooper se formam. Pela teoria microscópica da supercondutividade feita por Bardeen, Cooper e Schrieffer (1957) chamada BCS, a função de onda supercondutora é formada pela superposição coerente de ondas planas de pares de elétrons. Esses elétrons são mantidos em pares através de uma interação atrativa do tipo elétron-fonon, sendo que um está no estado (K, s) e o outro no estado de inversão temporal $(-K, -s)$, onde K e s são respectivamente o momento e o spin do elétron de condução.

Quando o supercondutor contém impurezas não-magnéticas, estas agem como centros espalhadores e não é possível formar função de onda supercondutora fora do estado de onda plana, então nós devemos segundo Anderson (1959), usar auto-funções $\phi_{n,s}$ que diagonalizem a hamiltoniana que inclui o potencial da impureza V . Os pares então se formam entre estados $\phi_{n,s}$ e $K\phi_{n,s}$ onde K é o operador inversão temporal definido pela transformação $r \rightarrow r, K \rightarrow -K$ e $s \rightarrow -s$ (onde r é a coordenada espacial). Se V comuta com K ($[K, V] = 0$), $\phi_{n,s}$ e $K\phi_{n,s}$ são degeneradas em energia (teorema de Kramer). Anderson mostrou então que ocorrerá uma pequena transformação no estado supercondutor ocasionando um pequeno decaimento em T_c mas que não aumentava com a concentração da impureza. Por outro lado, se $[K, V] \neq 0$, então os estados $\phi_{n,s}$ e $K\phi_{n,s}$ não são degenerados em energia e a vida média do estado de pares de elétrons já não é infinito. Isso resultará num enfraquecimento da correlação entre elétrons supercondutores e ocasionará um decaimento em T_c .

Uma vez que a interação de troca impureza-eletron de condução não é invariante perante inversão temporal, ela corresponderá ao último caso e portanto ocasionará a quebra ou inibição dos pares de Cooper. Atualmente encontramos outras interações que quebram os pares de Cooper, - como por exemplo, devido ao campo magnético externo no estado de vórtices, mencionado por Rado e Suhl, mas não vamos nos dedicar a eles.

As primeiras tentativas no campo teórico de descrever o fenômeno, partiram de Suhl e Matthias (1959) através de uma modificação da teoria do BCS para incluir a hamiltoniana de troca pelo método perturbativo. Essa teoria explica corretamente a dependência da temperatura crítica com a concentração da impureza, mas no entanto predizia uma transição - de primeira ordem a campo zero e não de segunda ordem como foi observado por Muller e Risi (1960) e Parks (1962). Predizia também um comportamento convexo da curva de $T_c \times n$

$$dT_c / dn \rightarrow 0 \text{ para } n \rightarrow 0$$

$$dT_c / dn \rightarrow \infty \text{ para } n \rightarrow n_{cr}$$

onde n_{cr} é a concentração para a qual o composto não é mais supercondutor, enquanto nos experimentos com La(RE) foi achado um comportamento linear para baixas concentrações.

Esse problema foi resolvido com a publicação da teoria de Abrikosov e Gor'kov (1960) que explicavam satisfatoriamente a dependência de $T_c \times n$, linear para n pequeno e também conseguiram prever a transição supercondutora como sendo de segunda ordem. Dentro da teoria, - foram feitas algumas hipóteses que vamos mencionar rapidamente. O parâmetro de ordem supercondutor, não varia com a posição, ou seja, a impureza está distribuída aleatoriamente dentro da matriz supercondutora. A segun-

da hipótese é que os spins da impureza estão fixos e orientados arbitrariamente relativamente a rede e não existe correlação entre eles, como acontece no caso de ordenamento magnético. A terceira é que o espalhamento dos elétrons de condução pelo spin da impureza magnética é calculado através da primeira aproximação de Born, o que significa que para se obter a amplitude de espalhamento, o elemento de matriz do potencial espalhador é tomado entre duas ondas planas. Tanto a onda incidente como a onda espalhada é aproximada a uma onda plana. Segundo os autores o resultado físico é independente dessa aproximação.

Dessa forma puderam então chegar na expressão que relaciona T_c com a concentração (n):

$$\ln(T_c/T_{c0}) = \Psi(1/2) - \Psi(1/2 + 0.14n T_{c0}/n_{cr}T_c) \quad \text{I.3.1}$$

onde Ψ é a função digamma, definida como a derivada da função gamma com respeito ao argumento.

T_{c0} é a temperatura crítica do composto puro

n_{cr} é a concentração para a qual o composto deixa de ser supercondutor.

Podemos obter também uma forma assintótica para a região de baixas concentrações.

$$T_c/T_{c0} \rightarrow 1 - 0.691 (n/n_{cr}) \quad \text{quando } n \rightarrow 0 \quad \text{I.3.2}$$

Nessa região encontramos então um comportamento linear que era conhecido através dos resultados experimentais e que a teoria de Suhl e Matthias (1959) não conseguia prever.

Como será de utilidade na interpretação dos nossos resultados, é conveniente escrevermos a variação de T_c x n dada no limite de baixas concentrações.

$$dT_c / dn = -\frac{2}{4K} n(E_f) J_{ex}^2 (g - 1)^2 J(J + 1) \quad (a)$$

I.3.3

$$dT_c / dn = -\frac{2}{4K} n(E_f) J_{ex}^2 S(S + 1) \quad (b)$$

No caso (a) temos a expressão para uma impureza com momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ e no caso (b) para uma impureza com spin \vec{S} onde $n(E_f)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi, g é o fator g de Landé e J_{ex} é o parâmetro de troca encontrado nas expressões (I.2.5 e ... I.2.8).

O que é importante que fique claro é o fato de que somente o nível fundamental da impureza magnética é considerado no espalhamento dos eletrons de condução através da interação de troca.

Até agora foi comentada a presença de impurezas magnéticas e não-magnéticas nos supercondutores e tomamos conhecimento do decréscimo causado em T_c no primeiro caso e do efeito mínimo causado pela segunda. No entanto o estudo feito até agora não levou em conta o efeito do campo cristalino.

Fulde, Hirst e Lutter (1970), se dedicaram ao problema de matrizes supercondutoras contendo impurezas paramagnéticas de terras raras com a separação dos níveis de energia devida ao campo cristalino. Existem dois mecanismos que competem na mudança de T_c . Um deles é o espalhamento inelástico de carga dos eletrons de condução pela parte não esférica da distribuição de cargas 4f que leva a um acréscimo em T_c à semelhança da

interação elétron-fonon. O outro mecanismo geralmente predominante é a interação de troca que diminui T_C . O campo cristalino serve para alterar a importância desses dois espalhamentos. Foi concluído pelos autores que níveis de campo cristalino com energias bastante maiores que $k_B T_C$ podem ter um importante efeito sobre T_C .

Fulde e seus colaboradores, mostraram que o efeito de quebra dos pares que a impureza magnética exerce via interação de troca, é reduzido pela introdução do campo cristalino e anula-se por exemplo quando se tem um nível fundamental não-magnético bem isolado devido ao campo cristalino. No entanto, a separação de níveis devido ao campo cristalino deixa a possibilidade de incentivar a formação de pares através do espalhamento inelástico envolvendo a mudança de nível cristalino da impureza. Qualitativamente esse efeito surge com dois elétrons trocando uma excitação da impureza, que análogamente ao caso dos fonons óticos é atrativo. Esses dois mecanismos são competitivos e comparáveis, embora usualmente a interação de troca seja dominante. Há casos porém de separação de níveis por campo cristalino em que a outra tendência é a dominante. O efeito desse espalhamento entre dois níveis de campo cristalino, diminui lentamente com a diferença em energia desses níveis e ainda pode ser apreciável quando essa diferença é da ordem ou maior do que $k_B T_C$. Outra característica da interação coulombiana não esférica é sua invariância perante inversão temporal, o que faz com que ela tenha efeitos opostos a interação de troca.

Keller e Fulde (1971) refizeram os cálculos incluindo o caso dos íons Kramer, cuja degenerescência mínima do estado fundamental é dois. Vide figuras 3 e 4.

Na figura 3 o estado fundamental $J = 4$, abre-se em dois níveis Γ_1 e Γ_4 devido ao campo cristalino de simetria cúbica, sendo o Γ_1 um singleto e o Γ_4 um tripleto. Como o nível fundamental Γ_1 não é magnético ele não contribui para esse decréscimo em T_C , sendo o primeiro estado excitado Γ_4 a contribuir para esse decréscimo, que segundo os autores atua até quando o estado excitado possui altas energias.

Na figura 4 o íon hipotético tem $J = 7/2$ e divide-se

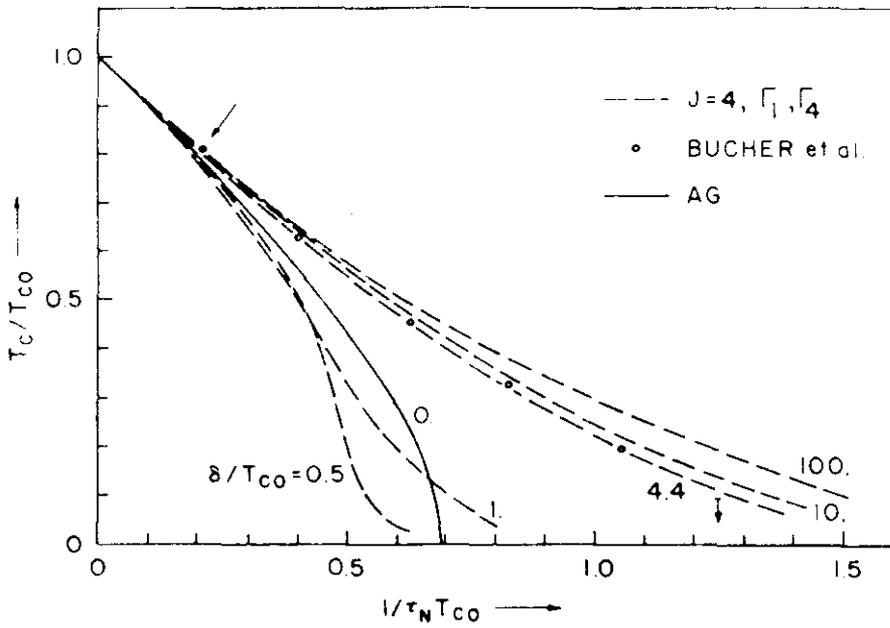


FIGURA 3: $T_c \times n$ para ligas contendo impurezas com $J = 4$, num campo cristalino de simetria cúbica, com um nível Γ_1 singlete e tendo como primeiro nível excitado um tripleto Γ_4 . Os círculos representam os resultados experimentais obtidos por Bucher e outros (1968) em $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Pb}_3$.

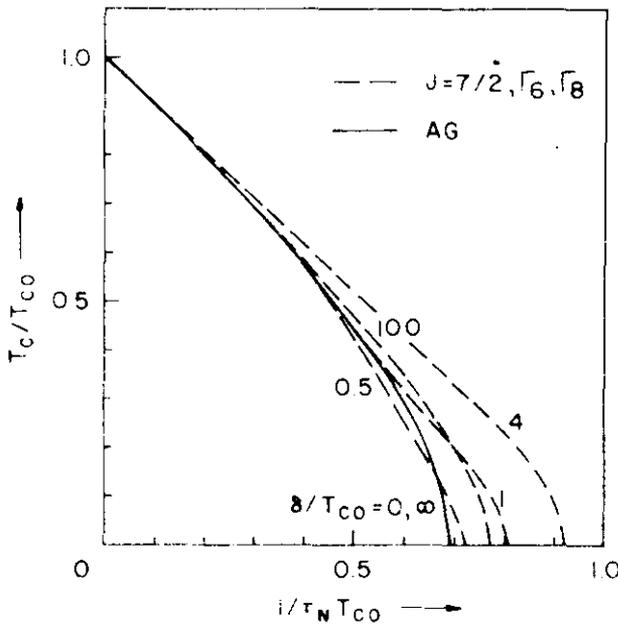


FIGURA 4: $T_c \times n$ para íons Kramer com $J = 7/2$ em campo cristalino cúbico com um dobreto Γ_6 como estado fundamental e um quarte Γ_8 como primeiro estado excitado.

sob campo cristalino em Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 , mas os cálculos sã̄o levam em conta os n̄iveis Γ_6 e Γ_8 que sã̄o respectivamente dobletos e quarteto. Nesse caso en-
tã̄o, temos o n̄ivel fundamental magn̄etico e para energias de espaçamento en-
tre os n̄iveis muito pequenas ou muito grandes com respeito a $k_B T_c$, a curva
tende ā prevista por Abrikosov e Gor'kov.

II.1 - "CRIOSTATO METÁLICO"

Com a finalidade específica de trabalhar em medidas de susceptibilidade, T_c e H_c , nosso grupo de Ressonância Magnética em conjunto com o grupo de baixas temperaturas da Universidade de São Paulo, mais especificamente com o Dr. Ney F. de Oliveira Jr., projetou um criostato totalmente metálico com proposital versatilidade de trabalhar desde a temperatura ambiente até He^3 líquido (0.4K).

Como podemos ver na figura 5, o criostato é constituído de uma parede externa de aço-inox, seguida de um reservatório de N_2 líquido e depois o reservatório de He^4 líquido. Para fazer o isolamento entre as diversas partes, existe um espaço livre onde é feito vácuo que é comum aos reservatórios.

A extremidade inferior do criostato, chamada de rabo, possui dimensões menores de maneira a caber dentro do imã, entre as peças polares. O rabo se constitui também de uma parede externa de cobre ligada ao reservatório de N_2 líquido de modo a minimizar as perdas de calor e então temos o reservatório de He^4 . Entre as paredes e o reservatório temos também vácuo de isolamento que é o mesmo já referido anteriormente.

O processo para variarmos a temperatura de He^4 é o já conhecido bombeamento sobre a superfície do líquido que produz temperaturas de 4.2K até 1.5K segundo o controle da pressão. Como já nos referimos anteriormente, essa medida é feita por um conjunto de manômetros, calibrados em escala de temperatura.

Devido a necessidade de atingirmos temperaturas outras mais altas ou mais baixas, das obtidas com He^4 , foi construído um pequeno criostato que pode ser inserido no reservatório de He^4 como também podemos ver na figura 5.

A parte inferior do criostato de He^3 é feita de um

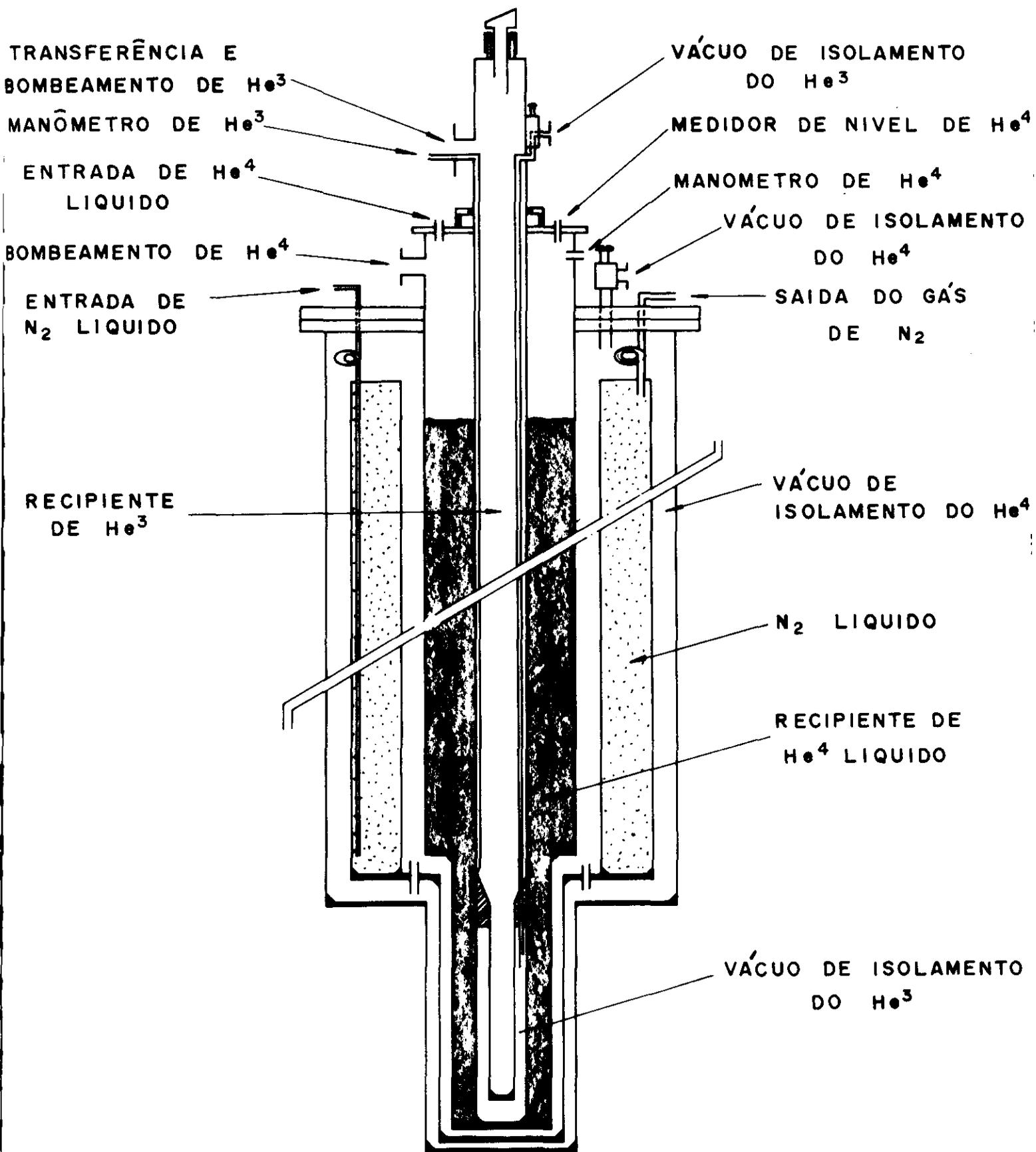


FIGURA 5: Criostato metálico para medidas de temperatura crítica e campo crítico, com possibilidades de trabalho em He^3 e He^4 - líquidos. O desenho não se acha em escala.

reservatório isolado. A parede externa é de cobre enquanto a interna é parte de latão e parte de aço inox de parede fina. A parte de latão é para que não haja magnetização nas paredes do criostato expostas a baixas temperaturas e a parte de aço-inox é para diminuir as perdas, já que o aço-inox não é bom condutor térmico. Essas duas paredes são isoladas a vácuo que pode ser controlado externamente.

Depois desse pequeno reservatório que servirá para conter o He^3 líquido e evitar que se evapore quando abaixarmos a sua temperatura através do bombeamento, nós temos ainda uma parede de cobre simples que tem como objetivo, conseguir um bom contato térmico com o He^4 e uma parte de aço-inox de parede fina também como fator de isolamento.

Quando queremos trabalhar a temperatura de He^3 , nós transferimos He^4 líquido até encher o reservatório, transferindo então o gás de He^3 que entrara em contato térmico com o He^4 líquido através da parede de cobre acima mencionada. Então bombeamos o He^4 até que atinja a temperatura de liquefação do He^3 , que se condensará e ficara contido no reservatório isolado descrito acima. Dessa forma estaremos aptos a seguir bombeando agora o He^3 líquido até atingirmos temperaturas desejadas, que nesse sistema chega a ser de 0.4K. Devido a construção, consegue-se uma autonomia de trabalho de até duas horas.

Quando necessitamos atingir temperaturas superiores a do He^4 , podemos utilizar o mesmo equipamento acima descrito somente modificando um pouco o processo.

O que fazemos é diminuir o isolamento do reservatório de He^3 , colocando um pouco de He^4 gás no espaço designado para o vácuo de isolamento de maneira que todo o criostato de He^3 esteja em contato térmico com o He^4 líquido. (O gás no compartimento de isolamento não condensa porque está a baixa pressão). A partir daí transferimos um pouco de He^3 gás para servir do que chamamos de "gás de intercâmbio", ou seja, ele vai ser responsável pelo contato térmico da amostra com o He^4 líquido e produzir o resfriamento.

Uma vez a temperatura do He⁴ líquido, a amostra, colocada através da sonda no interior do criostato de He³ poderá ter variada a sua temperatura através da resistência de aquecimento colocada na sua extremidade. Ao aumentarmos a corrente que passa através dela, o calor dissipado irá aquecer a amostra e a temperatura atingida será lida pelo termopar; por outro lado quando diminuirmos a corrente, o gás de intercâmbio dissipa o calor para o banho de He⁴ resfriando a amostra. Dessa forma podemos controlar a temperatura desde 4.2K até a temperatura ambiente não se esquecendo que esse tipo de aquecimento pode gerar algum gradiente de temperatura entre a resistência de aquecimento e a amostra e/ou o termopar.

II.2 - "CRIOSTATO PARA EPR"

O criostato para a realização de medidas de EPR, assemelha-se muito na sua forma básica ao criostato metálico descrito anteriormente. A diferença principal apresentada é a extremidade onde a amostra serã colocada, que é confeccionada em quartzo de forma a não interferir nasmedidas de EPR. Esse criostato também foi projetado e construído pelo mesmo grupo anteriormente citado, tendo ficado sob a responsabilidade do prof Flavio C.G. Gandra.

O nosso objetivo ao construí-lo foi de obtermos um equipamento onde pudéssemos realizar medidas de EPR, operando a temperaturas que variassem de 0.5K até temperatura ambiente.

Como podemos ver na figura 6, o criostato é semelhante ao anteriormente descrito, sendo que na extremidade inferior as paredes metálicas foram substituídas por paredes de quartzo que desempenham o mesmo papel. A parede de cobre que estava em contato com o N_2 líquido no criostato metálico e que servia de blindagem, agora é mais curta de forma a deixar livre a região em que a amostra irá ocupar.

O criostato de He^3 também obedece ao mesmo esquema já descrito, com a modificação de que a região que o He^3 irá ocupar também é confeccionada em quartzo com vácuo de isolamento permanente o que simplifica a construção e o uso do equipamento.

Não iremos descrever a operação porque resultaria numa simples repetição do que já foi dito anteriormente, mas gostaria de resaltar a versatilidade do equipamento que nos permite variar a temperatura da amostra de 0.5K em banho de He^3 líquido ao bambeamento, até a temperatura ambiente sem ter que fazer mudança alguma na disposição ou condições da amostra ou equipamento.

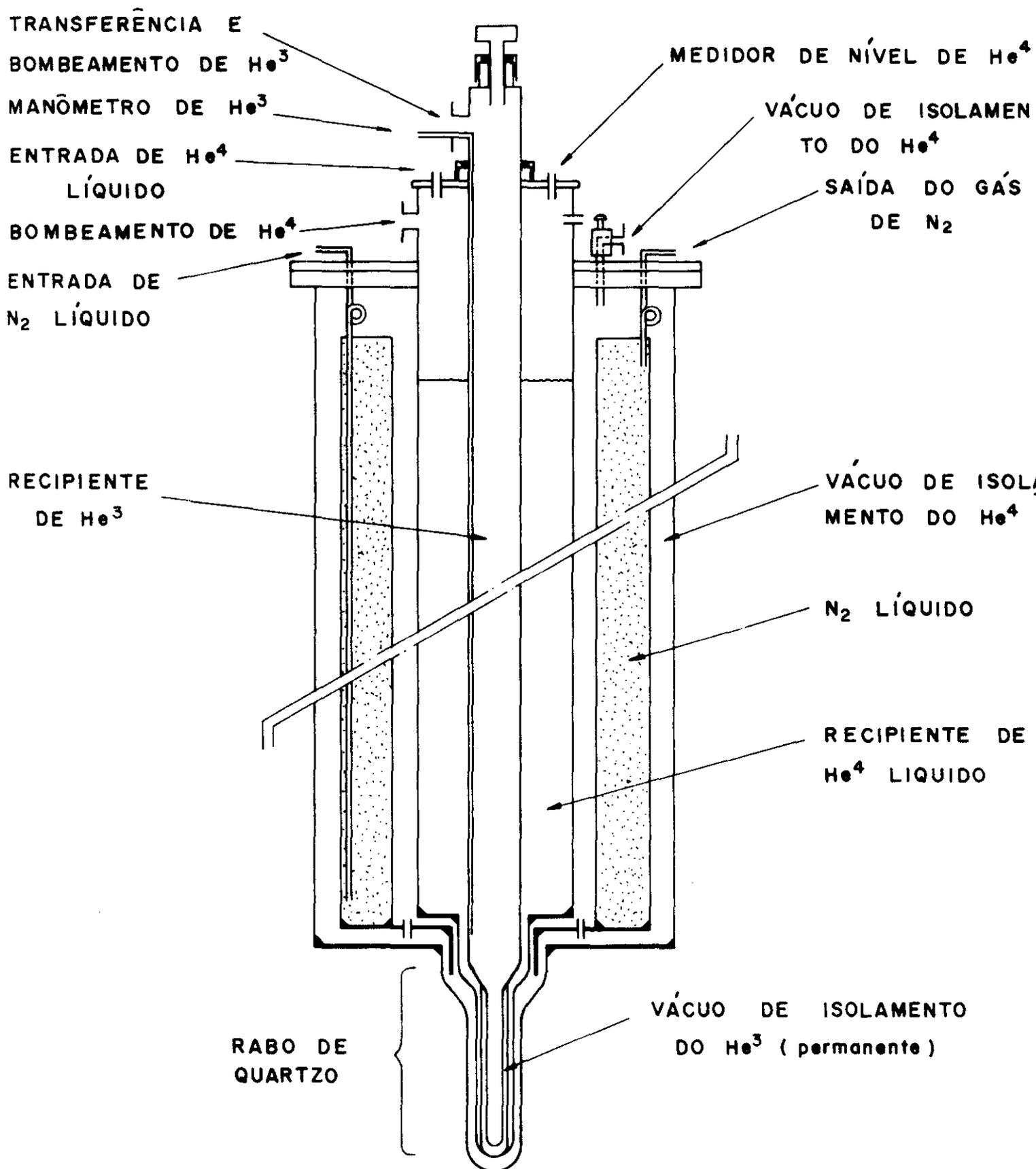


FIGURA 6 : Criostato com rabo de quartzo para medidas de EPR, com possibilidades de trabalho em He³ e He⁴ líquidos. O desenho - não se acha em escala.

Para obtermos temperaturas superiores a do He^4 líquido, utilizamos um aquecedor na forma de uma resistência de manganina da ordem de 120 ohms e uma fonte de corrente estabilizada. Para temperaturas de He^3 ou He^4 líquidos, utilizamos como instrumentos de medição, manômetros-calibrados em temperatura e acima disso, usamos termopar de Au:Fe-Chromel.

II.3 - "SISTEMA DE He³"

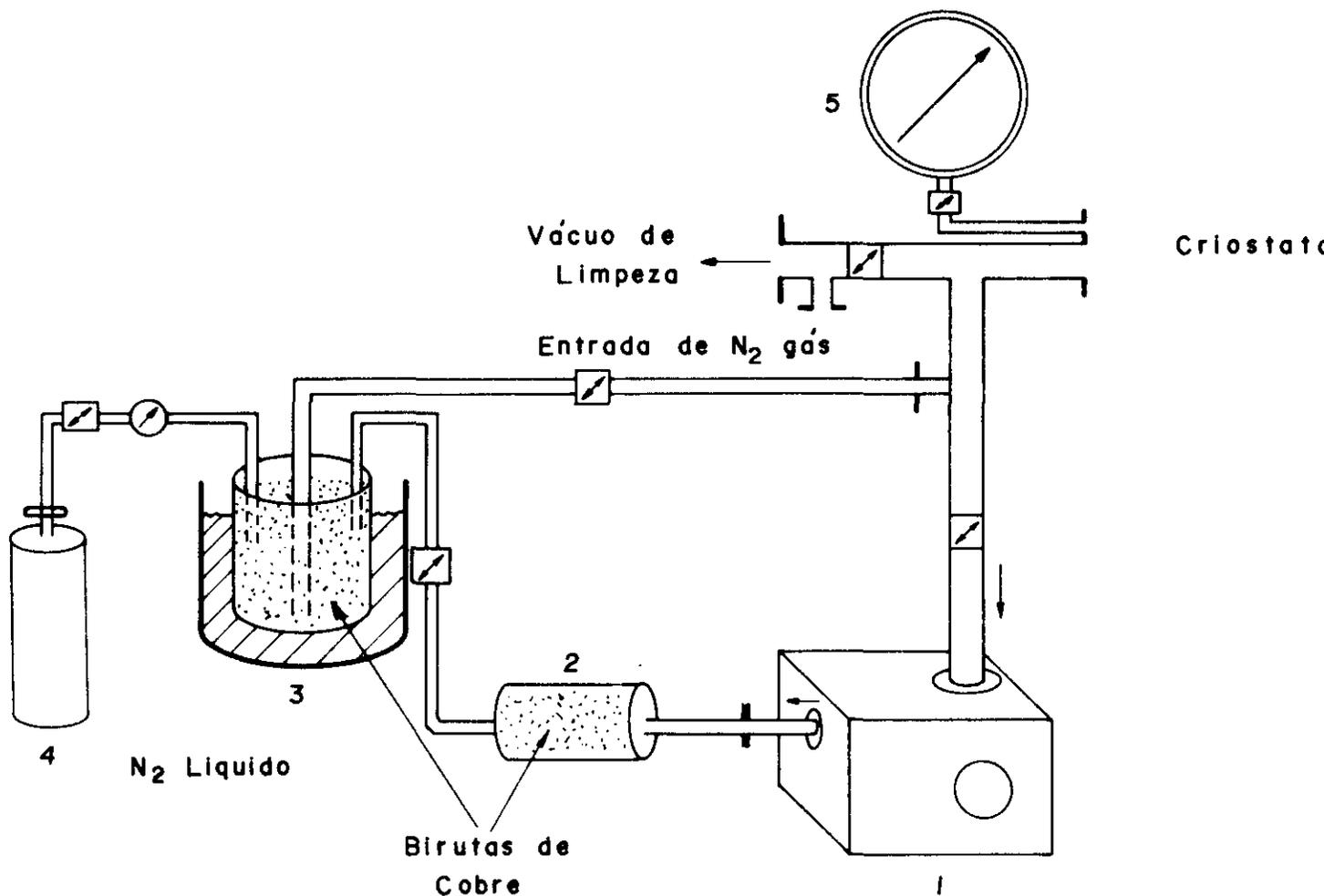
Para trabalharmos com He⁴, nós o utilizamos na forma líquida, de modo que a operação de transferência e armazenamento já está solucionada, bem como a relativa facilidade em obtê-lo.

No caso do He³, não bastassem as dificuldades em conseguir-lo, nós temos de armazenar, transferir e recuperá-lo na forma gasosa de forma tal que tenhamos um mínimo de perdas e um mínimo de contaminação, que nos permita utilizá-lo durante longo tempo. Essas restrições nos forçaram a projetar e construir um sistema fechado de transferência, purificação e recuperação do He³ que trabalhasse acoplado aos criostatos de He³ já descritos, o que foi feito pelo Prof. Flávio C.G. Gandra com minha colaboração.

O sistema de He³ consiste basicamente de três componentes: bomba de vácuo, filtros e instrumentos de medição.

A bomba de vácuo tem duas utilidades. A primeira delas é controlar a pressão dentro do criostato com He³ líquido de forma a obtermos as temperaturas de 0.5K a 1.5K. A segunda função é recuperar o gás de He³ e enviá-lo de volta ao cilindro, o que é feito através da saída posterior da bomba que possui um filtro, que chamamos de filtro quente cujo principal objetivo é impedir que o vapor de óleo expelido pela bomba atinja os cilindros de armazenamento. Para esse serviço, utilizamos uma bomba selada marca Leybold-Heraeus com sistema de eixo direto, o que reduz a vibração transmitida através da tubulação ao criostato onde se encontra a amostra e duplo estágio de bombeamento o que melhora a performance da bomba.

Para o filtro utilizamos um tubo de cobre de três polegadas cheio de limalhas de cobre provenientes do torneamento de peças desse metal. A razão desse procedimento é aumentar a área de contato cobre-gás-vapor de óleo e dessa forma impedir que o óleo alcance o cilindro.



- 1 Bomba Mecânica de Vácuo
- 2 Filtro Quente
- 3 Filtro Frio
- 4 Cilindro de Armazenagem do Gás de He³
- 5 Manômetro Calibrado para Temperatura de He³
- ☒ Válvulas
- ⊙ Manômetros

FIGURA 7 : Sistema de He³ de uso acoplado aos criostatos metálico e de EPR.

Como segunda proteção utilizamos outro filtro que age tanto na recuperação do gás de He^3 quanto na transferência. Esse filtro é colocado entre o "filtro quente" e o cilindro de armazenamento bem como entre o cilindro e o criostato de He^3 , como pode ser visto na figura 7. Esse filtro tem dupla função. Uma é a de purificar o gás recuperado de He^3 do vapor de óleo que ocasionalmente passe através do filtro quente, como também limpá-lo de outros gases com temperatura de condensação acima da do N_2 líquido ou de vapores de água que possam contaminar o criostato de He^3 durante as medidas. Outra função é a de purificar novamente o gás quando é feita a transferência de modo a impedir que possíveis impurezas contidas no cilindro de armazenamento alcancem o criostato. Essa purificação é especialmente crítica quando trabalhamos com medidas de EPR, pois qualquer sujeira pode dar ressonância em $g = 2$.

Para tanto usamos um "filtro frio" que consiste também de um tubo de cobre cheio de limalha de cobre para aumentar a área de contato, imerso num banho de N_2 líquido. As impurezas que ocasionalmente venham com o gás de He^3 ficarão "condensadas" nas limalhas de cobre resfriadas.

É conveniente notar como se vê particularmente no esquema da figura 7, que as entradas e saídas dos filtros são dispostas de forma que o gás percorra o maior caminho possível dentro do filtro.

Depois disso temos dois tipos de instrumentos de medidas de pressão. O primeiro deles, são os manovacuômetros que permitem o controle da pressão nos cilindros, possibilitando-nos saber se a transferência ou recuperação estão transcorrendo satisfatoriamente, bem como avaliar a quantidade de He^3 disponível durante a realização das medidas.

O segundo tipo de manômetro são os de precisão, calibrados em escala de temperatura que nos permite saber a temperatura da amostra a partir de sua imersão no He^3 líquido e do seu bombeamento.

Temos ainda a possibilidade de fazermos uma "limpeza" tanto na parte superior do sistema de He^3 quanto no interior do criostato de He^3 , usando um sistema de alto vácuo consistindo de uma bomba difusora,

acoplada à saída indicada na figura 7. Logo ao lado dessa saída, temos uma válvula que nos permite a entrada de gás, qual seja, N_2 dando a possibilidade de trocarmos a amostra sem a necessidade do criostato estar totalmente quente. A outra saída então tem como finalidade unir o sistema de He^3 e o criostato de He^3 e através dela processarmos a transferência, recuperação ou medida de pressão do He^3 .

II.4 - "SONDA PARA MEDIDAS DE TEMPERATURA E CAMPO CRÍTICOS."

Para medidas de T_c e H_c , foi necessário construir uma sonda que nos permitissem utilizar os sistemas de baixas temperaturas-disponíveis.

Dessa forma nossa escolha recaiu sobre o método - chamado de indutância mútua no qual alimentamos um primário com corrente - alternada que induz em outras duas bobinas chamadas secundários, tensões - que a princípio são diferentes já que um dos secundários possui a amostra como núcleo e o outro esta vazio. A partir desse ponto, igualamos a tensão de um secundário com respeito ao outro através de um atenuador, de modo - que a leitura feita no voltímetro da diferença delas, seja nula. Isso é - feito quando a amostra se encontra no seu estado normal, ou seja, com T_c menor que T .

Logo em seguida vamos baixando a temperatura da amostra através de T_c até que a amostra se torne supercondutora, quando então pelo efeito Meissner, provocará uma expulsão das linhas de campo do seu interior e induzirá uma tensão no secundário diferente daquela quando T maior que T_c . Então haverá um desequilíbrio entre as tensões dos secundários que será detectada no voltímetro.

De forma semelhante, ocorre para medirmos campo - crítico. Para tanto deixamos a temperatura menor que a temperatura crítica e igualamos as tensões nos secundários de forma que sua diferença seja nula. Então ligamos o campo magnético e vamos aumentando lentamente até que a amostra outrora no estado supercondutor, passe ao estado normal o que novamente, devido ao efeito Meissner desbalanceará as tensões nos secundários e será detectada no multímetro. Isso acontece de maneira inversa à medida de T_c , quando equilibramos as tensões no estado normal e após passamos ao supercondutor. Nas medidas de H_c , equilibramos as tensões no estado

supercondutor e após passamos ao estado normal através da penetração das linhas de campo magnético externo constante, aplicado à amostra.

Para levarmos a cabo a idéia utilizamos um tubo de cobre para que houvesse bom contato térmico, de parede de poucos décimos de milímetros de espessura, o suficiente para não termos problemas com o comprimento de penetração da onda excitadora a baixas temperaturas e a baixas frequências (100 Hz), que eram desejadas. Usamo-lo então, como base para o enrolamento das bobinas, feitas com fio de cobre isolados com verniz GE resistente a baixas temperaturas.

Para conseguirmos temperaturas superiores a do He^4 líquido, usamos um fio de manganina de 120 ohms de resistência enrolado na parte superior da bobina como mostra o esquema da figura 8, auxiliados por um termopar de Au:Fe 0.02% - chromel, utilizado na medição das temperaturas superiores a do He^4 líquido. O conjunto de bobinas foi montado na parte inferior de uma vareta de aço-inox de parede fina, através da qual os fios foram passados até um conector colocado na outra extremidade e vedado a vácuo. A partir desse conector fazíamos as ligações aos equipamentos.

Para detetar as variações de tensão usamos um detetor sensível a fase: "Lock-in amplifier PAR" modelo 124A (2Hz a 210KHz), com preamplificador diferencial modelo 119, que além da leitura direta de tensão em escala comum, pode também ser acoplado a registrador, sendo que no caso utilizamos o registrador do espectrômetro de EPR, E-Line 12 da Varian, que nos ajudou muito principalmente nas varreduras de campo magnético para medidas de H_c .

Na alimentação do primário, usamos a própria referência do detetor sensível a fase, interpondo um pequeno amplificador de áudio para acoplar a impedância da bobina.

Para medidas de temperatura fizemos uso de termopar e medidor de temperaturas digital CGI da Air Products an Chemical (1.0 a 280K) que tem referência interna eletrônica e nos possibilita leituras diretas de temperatura.

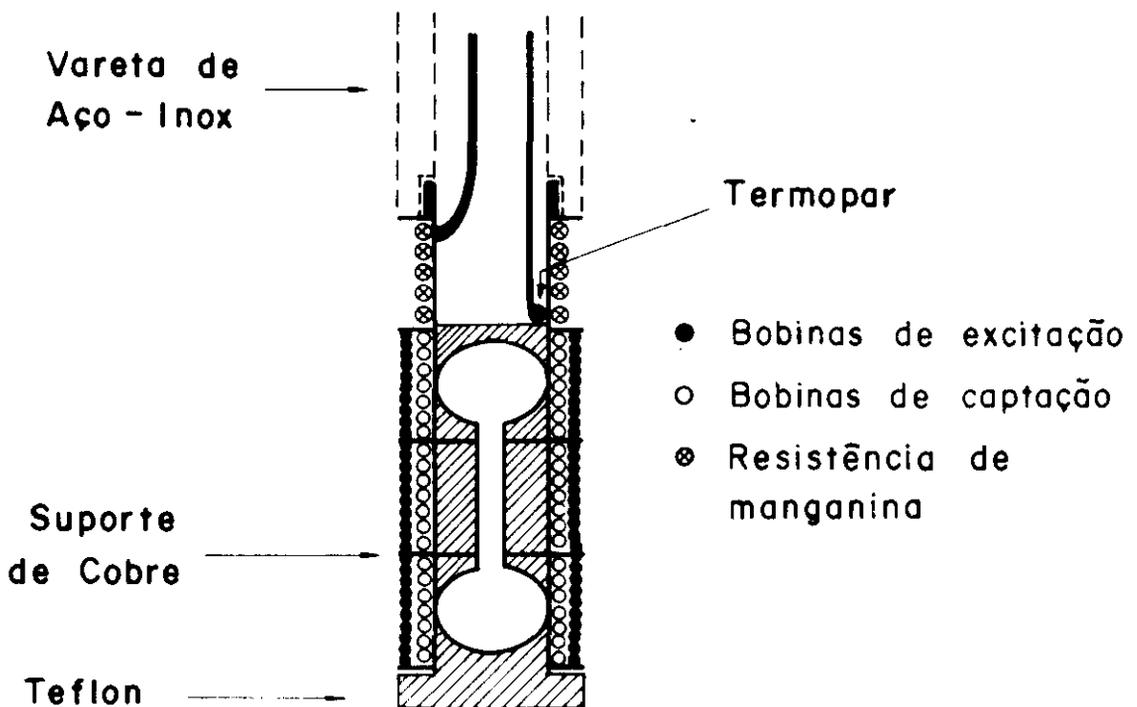
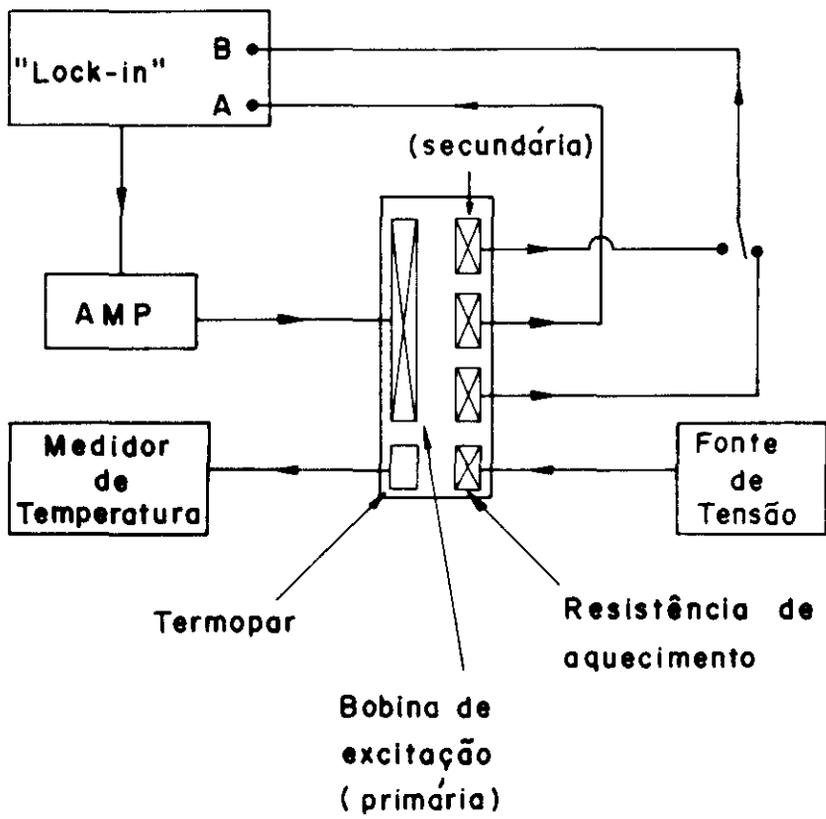


FIGURA 8 :Esquema utilizado nas medidas de T_c e H_c

Quando as temperaturas eram na faixa do He^4 ou He^3 líquidos, as medidas eram feitas através da pressão na superfície do líquido. Para tal utilizamos dois conjuntos de manômetros "Wallace-Tiernan" com escalas entre 0.5K até 4.25K.

II.5 - "PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS"

As amostras foram preparadas em forno de arco, como mostra a figura 9, em atmosfera de gás inerte ou seja, gás de argônio puro, sendo fundidas várias vezes para que se obtenha homogeneidade.

Acoplado ao forno temos uma bomba mecânica para baixo vácuo ou para "lavagem" do forno com gás de argônio, bem como uma bomba difusora que nos permite garantir uma boa limpeza e um nível de oxigênio considerado razoavelmente baixo, de forma a não oxidar os metais na hora da fundição.

O sistema se constitui em uma campânula de vidro com a base cilíndrica feita de cobre refrigerada a água e que funciona como terra ligada à fonte de tensão convencional, tendo como pólo positivo a vareta, também refrigerada a água, com ponta de tungstênio que ao entrar em contato com a placa de cobre produz uma faísca que vai gerar a chama utilizada na fundição das amostras. Como precaução extra para diminuir a quantidade de oxigênio na atmosfera de argônio, utiliza-se o expediente de fundir variadas vezes pequenas quantidades de zircônio, até que se tornem vermelhas, para que absorvam o que haja de oxigênio no gás, estando então o forno em condições de realizar a fundição das amostras.

As amostras de $Zr_{1-x}Gd_xIr_2$ e $Zr_{1-x}Nd_xIr_2$, foram preparadas da seguinte forma: Primeiramente formamos o composto $Zr(RE)$, onde a terra rara (RE) é Gd ou Nd, que eram submetidos à fusão da ordem de 5 vezes para garantir a qualidade da amostra. De semelhante modo preparavamos o composto $ZrIr_2$, que também passava pelo mesmo processo em torno de 5 vezes. Como garantia de que havíamos conseguido o composto as amostras depois de fundidas eram submetidas a uma pesagem, cujo resultado era comparado ao peso esperado e nos certificavamos então de que não houvera perdas dentro da faixa de erro de 1%.

Como terceira etapa, fundíamos as amostras de ... $ZrIr_2$ e $Zr(RE)_2$ em quantidades calculadas de forma a obtermos a porcentagem desejada da terra rara no composto $ZrIr_2$. Essa amostra então era fundida-

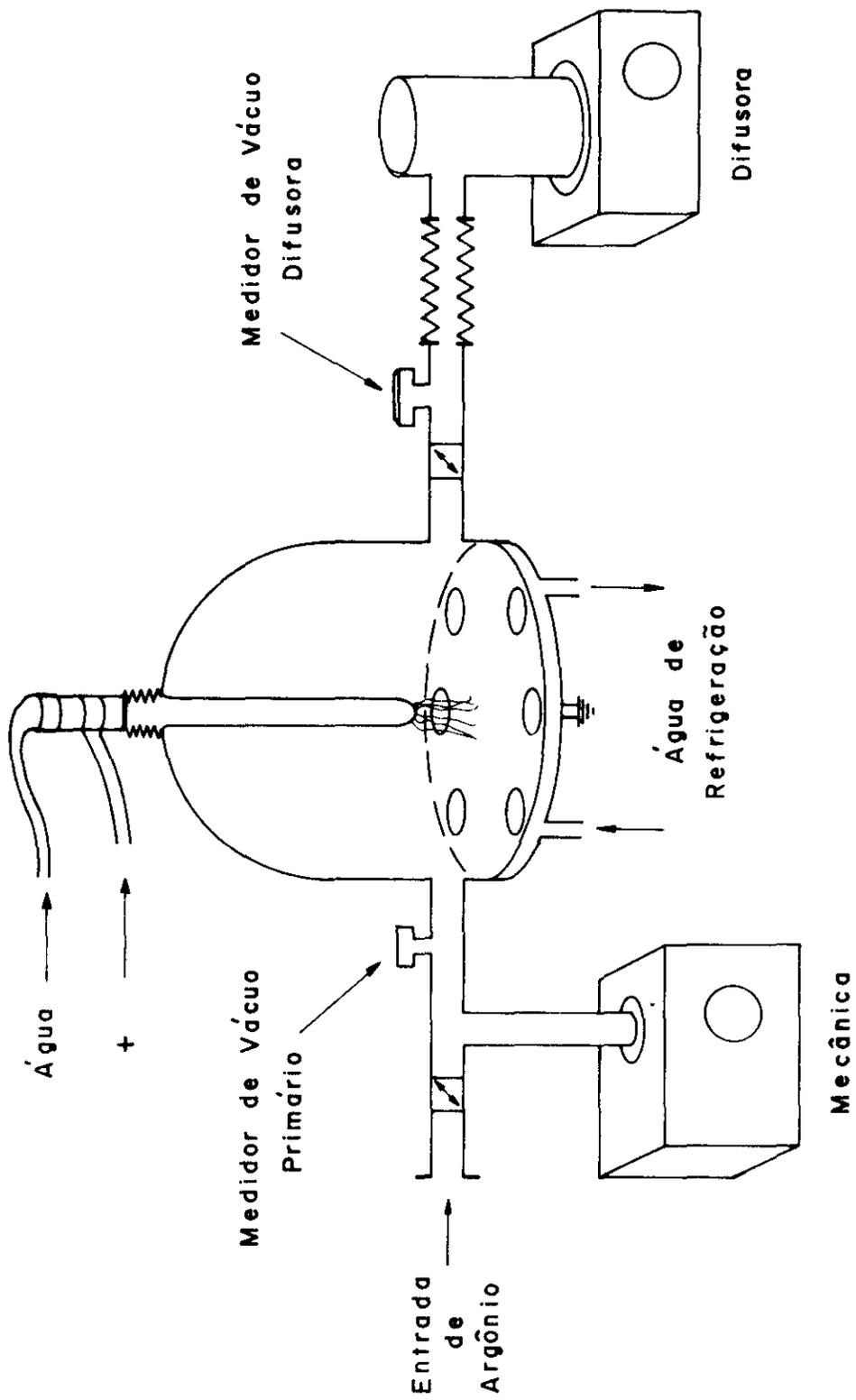


FIGURA 9: Sistema de preparação de amostras metálicas a partir de sua fundição em forno de arco.

outras cinco ou mais vezes e depois de nova pesagem, encontrava-se pronta - para realizarmos as medidas.

Esse procedimento foi adotado, para que se contornasse o problema de solubilidade da RE em Zr a determinadas concentrações, consideradas altas. Outro cuidado tomado na obtenção das amostras, foi a preparação de uma amostra chamada padrão de concentração a mais alta-necessária e a partir dela, adicionando-se $ZrIr_2$ obtermos concentrações - mais baixas. Esse procedimento nos assegurava um erro de concentrações rela-tivas bastante baixo e a certeza de trabalharmos com amostras de qualidade-já testadas.

Foi tentado durante o decorrer dos trabalhos, fazer um tratamento t \tilde{e} rmico das amostras com o intuito de verificar se havia-alguma modificação do resultado já obtido, bem como para melhorar os sinais obtidos, como no caso de campos cr \tilde{c} iticos no qual encontramos dificuldades - de medida. No entanto nenhuma mudança significativa foi notada que justifi-case a utilização desse m \tilde{e} todo de tratamento das amostras.

Como ser \tilde{a} comentado posteriormente, também foi rea-lizado o Raio-x de algumas amostras a fim de que pudessemos nos certificar-de suas qualidades.

II.6 - "ESPECTRÔMETRO DE EPR"

Para realização das medidas de EPR foi utilizado - um espectrômetro padrão da VARIAN, modelo E - 15 que basicamente pode ser - descrito através do diagrama de blocos da figura 10.

O gerador de microondas utilizado é um "Klystron"- da ponte de microonda da Varian (E - 101 - bandaX), operando em frequências que variam de 8.8 a 9.6GHz a uma potência de até 200mW. Uma vez gerado, o sinal do Klystron passa através de um isolador de microondas que tem como - função permitir que o sinal caminhe apenas em uma direção. Em seguida temos um acoplador direcional que é desenhado para desviar uma pequena quantidade de energia para fora da guia de onda sem perturbar significativamente o fluxo de potência principal. Esse fluxo secundário é então ligado ao medidor - de frequências. No nosso caso, utilizamos um contador digital de frequência modelo 8500C da Hewlett-Packard.

No fluxo principal encontramos um circulador de microondas que tem a característica de transmitir o sinal que entra por um ramo, para o ramo subsequente. Por exemplo, se o sinal entra no i-ésimo ramo, o circulador fará com que ele saia no i-ésimo mais um ramo, e assim sucessivamente. Resumindo , o circulador seleciona as saídas.

O fluxo principal que entra no ramo 1 do circula - dor é enviado a cavidade ressonante onde uma parte refletida e modulada na frequência de modulação entra pelo ramo 2 e através do ramo 3 é enviada ao cristal detetor de microondas cuja saída é uma DDP modulada, que contém o sinal de EPR. A saída do cristal detetor passa por um amplificador e prê-amplificador de banda estreita, que envia o sinal ao detetor sensível a fase, que por sua vez envia o sinal ao eixo Y do registrador XY, enquanto no eixo X a varredura é feita em campo magnético. Do detetor sensível a fase, parte do sinal é enviada ao amplificador da modulação de campo magnético que é - responsável pela alimentação das bobinas de modulação.

O campo magnético é produzido por um eletroímã de

ESPECTRÔMETRO DE EPR

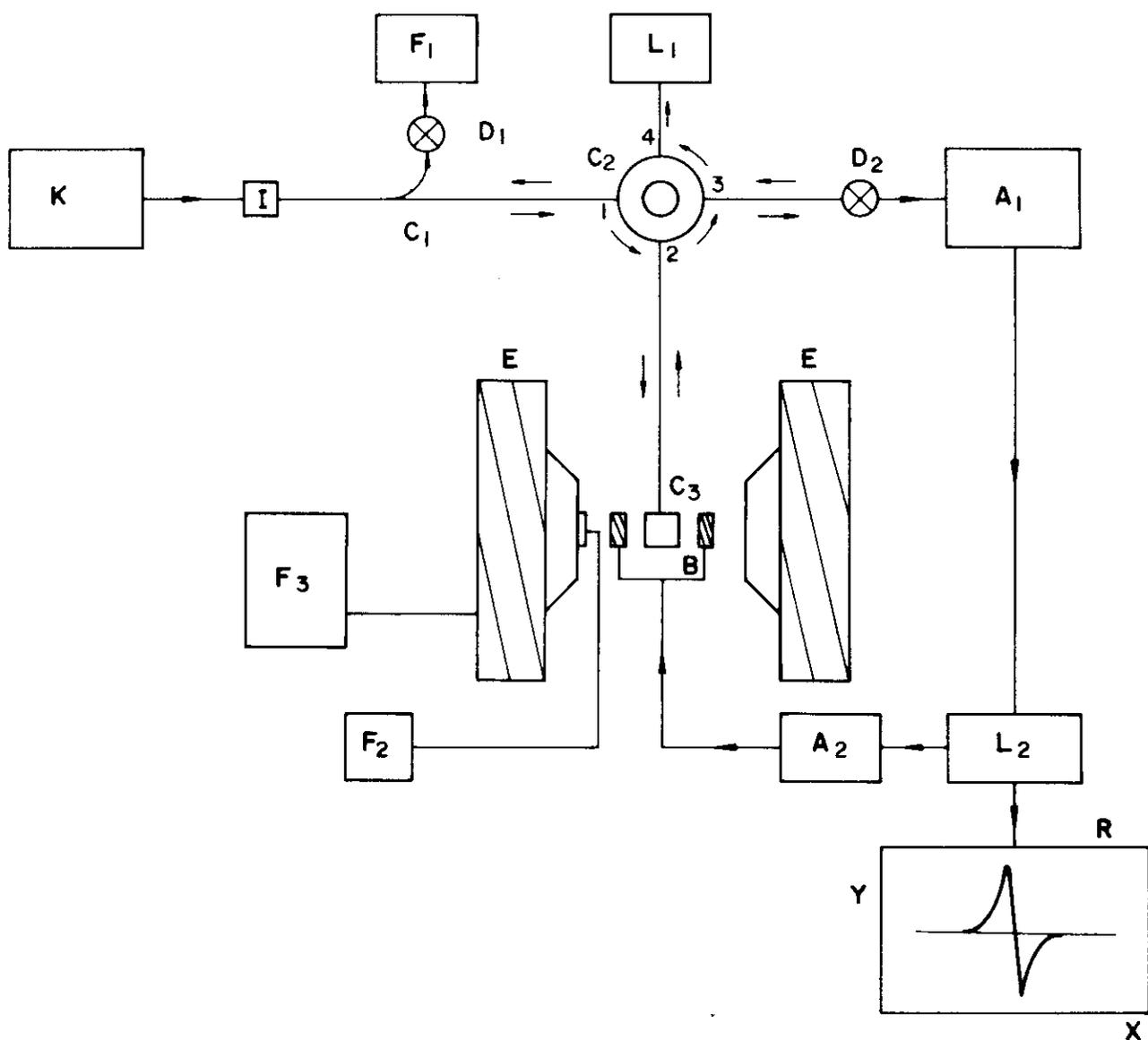


FIGURA 10: Diagrama de blocos do espectrometro de EPR.

- K gerador de microondas
- I isolador de microondas
- C1 acoplador direcional de microondas
- D1 ramo secundário
- F1 medidor de frequências
- C2 circulator de microondas
- C3 cavidade ressonante
- D2 diodo detetor
- L1 carga perfeitamente acoplada a guia
- A1 amplificador e pre-amplificador de banda estreita
- L2 detetor sensível a fase

- A2 amplificador da modulação de campo magnético
- E eletroimã
- B bobinas de modulação do campo magnético
- F2 medidor de campo magnético
- F3 fonte de corrente do eletroimã
- R registrador gráfico XY

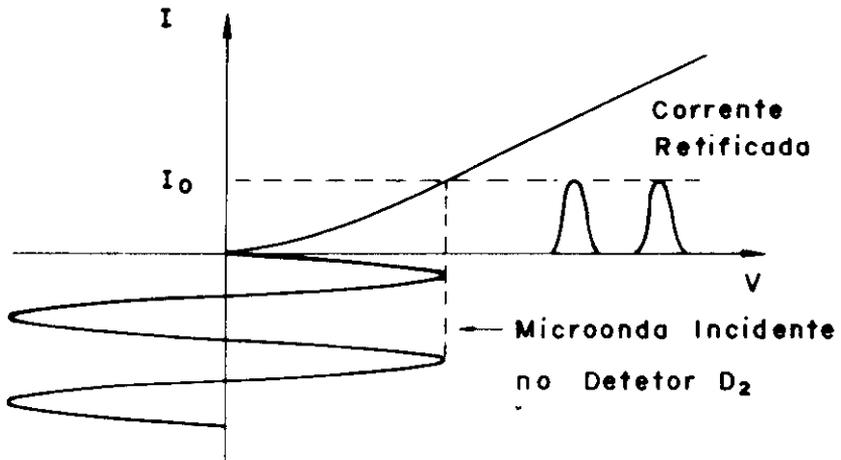


FIGURA 11: Curva característica de um diodo detetor indicando o nível ideal de corrente I_0 de trabalho.

12 polegadas, modelo V7400 com peças polares de aproximadamente 7 1/2 polegadas e com um vão livre de 3 polegadas. O campo magnético é controlado por uma ponta de efeito Hall e tem uma capacidade máxima de aproximadamente 18-Kgauss.

Uma vez conhecidos os correspondentes componentes do espectrômetro de EPR, faremos uma rápida explanação de como se processa o experimento.

O Klystron gera a microonda que é conduzida utilizando-se de guias de onda, passa pelo frequencímetro através da saída D1 onde fazemos a leitura de frequência, atingindo através do circulador C2 a cavidade ressonante com acople variável onde se encontra colocada a amostra. A cavidade está entre os pólos do imã, sob a ação de um campo magnético constante mais um campo magnético oscilante gerado pelas bobinas de modulação B com frequência de 100KHz.

A parte da microonda refletida pela cavidade C3 e também modulada, alcança o detetor D2 através do circulador C2. O circuito de microonda termina com a transmissão da microonda refletida no detetor D2 para uma carga perfeitamente acoplada a guia de onda através do circulador.

Se considerarmos o fato de que o detetor de microondas é um foto-diodo cuja curva característica de corrente X tensão é da forma indicada na figura 17, é conveniente para maior sinal, que trabalhe mos na zona de característica linear, o que significa que a cavidade deve estar sempre um pouco desacoplada de forma a permitir que parte da microonda seja refletida e atingindo D2, o mantenha no ponto I_0 como indicado na referida figura.

Quando atingimos a condição de ressonância

$$hf = g\beta H \quad \text{II.6.1}$$

convém lembrar que o nosso equipamento é de frequência constante e campo magnético estático com capacidade de variação contínua através da fonte de alimentação; a amostra absorverá uma quantidade de energia do campo e conseqüentemente variará o nível de microonda refleti

da pela cavidade, ou seja, variará a corrente do detetor e teremos então observado a ressonância.

Como variações de corrente no detetor são muito pequenas, é necessário modular o fenômeno para então podermos detectar o sinal amplificado. Por isso usa-se o detetor sensível a fase L2 e os amplificadores A1 e A2.

Quando então ao campo magnético estático se superpõe uma modulação de amplitude menor que a largura de linha da ressonância a microonda refletida pela cavidade estará modulada em amplitude naquela frequência e sua amplitude será proporcional a derivada da curva de absorção como indica a figura 12.

A função do detetor sensível a fase é justamente produzir esse sinal proporcional a derivada da curva de absorção o qual é enviado ao registrador R

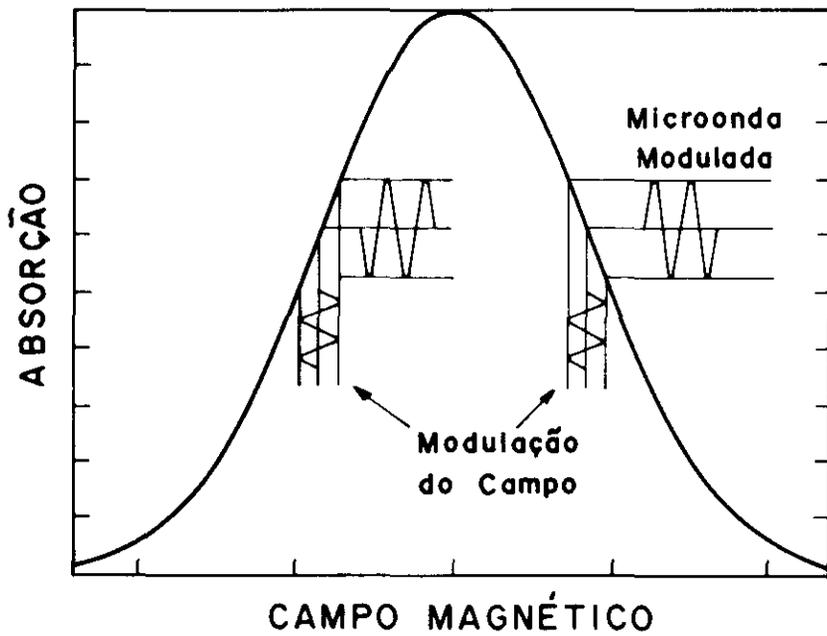


FIGURA 12: sinal de EPR modulado em campo magnético.

co.

III.1 "RAIOS - X"

Quando preparamos amostras de compostos metálicos ou ligas diluídas é sempre conveniente que possamos fazer uma análise através de raio-x, para nos certificarmos da qualidade das amostras e garantirmos a obtenção do composto desegado com uma só fase cristalográfica e não uma mistura de fases ou mesmo um sistema semelhante. Para esse estudo foi utilizado o método do pó.

Vamos fazer agora um rápido comentário de como foi feita a análise dos espectros. Pela lei de Bragg nós podemos relacionar o ângulo complementar ao ângulo de incidência, denominado θ , com as distâncias interplanares e o comprimento de onda da radiação utilizada:

$$d = \lambda / 2 \text{sen} \theta \quad \text{III.1.1}$$

por outro lado, para compostos cúbicos

$$a^2/d^2 = h^2 + k^2 + l^2 \quad \text{III.1.2}$$

onde a é a dimensão da célula unitária, chamada parâmetro de rede e h, k, l são números inteiros de distâncias d em cada um dos três eixos da célula. Esses números determinam então os diversos planos. Convém dizer também que pela equação (III.1.2) a razão a^2/d^2 é sempre um número inteiro.

Utilizando-nos das expressões III.1.1 e 2

$$a^2(\theta) = (\lambda / 2 \text{sen} \theta)^2 (a^2/d^2) \quad \text{III.1.3}$$

obtemos uma equação transcendental, que pode ser resolvida por métodos numéricos. Partindo-se de um valor aproximado para a e utilizando-se do fato de a^2/d^2 ser um número inteiro, podemos obter $a(\theta)$ como mostra a tabela III.1.1.

Para esse estudo foi utilizada a radiação do cobalto com $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1.542\text{\AA}$, que é um valor médio das radiações K_{α_1} com $\lambda = 1.5405$ e K_{α_2} com $\lambda = 1.5434$ sendo a radiação K_{α_1} de maior intensidade e portanto possuindo maior peso ao calcularmos a média.

Na tabela III.1.1 temos os resultados obtidos para o composto $ZrIr_2$ sem impureza de terra rara. Na parte (b) encontramos os valores para o sistema $Nd_{0.08}Zr_{0.92}Ir_2$. Esses dois sistemas foram escolhidos para que se pudesse comparar os efeitos causados pela presença do Nd.

O fato de obtermos o parâmetro de rede em função do ângulo de espalhamento é devido a erros concernentes ao método de medida, como afirma Azaroff, sendo a absorção da radiação pela amostra um dos fatores importantes, principalmente a baixos ângulos. Esses erros diminuem com o aumento do ângulo de espalhamento chegando ao ângulo limite de 90° quando o erro é mínimo. Entretanto a medida não pode ser realizada nesse ângulo por razões físicas, restando-nos a solução de usar um valor extrapolado a 90° como o melhor resultado. Para tanto se usa uma função de extrapolação.

$$f(\theta) = \cotg(\theta) \cos(\theta) \quad \text{III.1.4}$$

e fazendo uso dessa função e do método dos mínimos quadrados, realizamos uma extrapolação segura do valor de a para grandes ângulos.

Para a obtenção dos valores tabelados utilizamos:

TABELA III.1.1

(a)

2θ	a^2/d^2	X_i	Y_i	ZrIr ₂
40.5	11	2.54	7.388	$\Delta = 20.0654$ $a = (7.356 \pm 0.004)\text{\AA}$
42.4	12	2.40	7.386	
46.0	14	2.17	7.383	
49.5	16	1.97	7.366	
54.3	19	1.74	7.365	
61.7	24	1.44	7.366	
65.85	27	1.30	7.372	
67.08	28	1.26	7.384	
72.6	32	1.10	7.367	

(b)

34.3	8	3.09	7.395	Nd _{0.08} Zr _{0.92} Ir ₂ $\Delta = 38.200$ $a = (7.377 \pm 0.006)\text{\AA}$
40.5	11	2.54	7.388	
42.4	12	2.40	7.386	
46.0	14	2.17	7.383	
49.33	16	1.98	7.390	
54.1	19	1.74	7.390	
61.5	24	1.44	7.387	
65.8	27	1.30	7.376	
67.08	28	1.26	7.384	
72.4	32	1.10	7.385	

(a) Resultados referentes ao composto ZrIr₂ obtidos através de raios-x, pelo método do p̄. (b) Foi analisado o composto Nd_{0.08}Zr_{0.92}Ir₂

$$X_i = f(\theta_i)$$

$$Y_i = a(\theta_i)$$

$$\Delta = n \sum_{i=1}^n (X_i)^2 - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2$$

$$a = \frac{\Delta^{-1} \left(\left(\sum Y_i \right) \left(\sum X_i \right) - \left(\sum X_i \right) \left(\sum X_i Y_i \right) \right)}{\Delta}$$

onde n é o número de valores de θ .

O valor de a obtido para o composto $ZrIr_2$ está de acordo com os valores encontrados na literatura dentro dos limites do erro experimental. Segundo Dwight (1961), $ZrIr_2$ é um composto cúbico com estrutura do tipo $MgCu_2$ com parâmetro de rede avaliado em 7.359Å , enquanto nós obtivemos $(7.356 \pm 0.004)\text{Å}$.

Para o caso do $Nd_{0.08}Zr_{0.92}Ir_2$ obtivemos um valor de a um pouco acima do obtido do composto puro, que se pode interpretar pelo fato do raio iônico do Nd ser maior do que o raio iônico do Zr, o qual é substituído pelo Nd.

Consultando a literatura (Elliott), sabemos que o $NdIr_2$ é também um composto FCC com estrutura do $MgCu_2$ com parâmetro de rede de 7.605Å . Se fizermos então uso da lei de Vegard, poderemos avaliar o quanto o parâmetro de rede varia devido a presença do Nd, referente à mistura dos dois compostos. A lei de Vegard nos diz que o parâmetro de rede da mistura de dois compostos de mesma estrutura, mantém uma relação linear com a concentração dos compostos. Através da figura 13, obtemos por uma simples relação de triângulos o valor $y = 7.379$, onde y é o parâmetro de rede avaliado para o sistema $Nd_{0.08}Zr_{0.92}Ir_2$, e que nos dá um valor semelhante ao obtido experimentalmente, confirmando a hipótese de que a presença do Nd é a responsável pelo aumento no parâmetro de rede.

Isso nos leva também a uma outra conclusão muito importante. A densidade de estados não muda com a presença da impureza mag

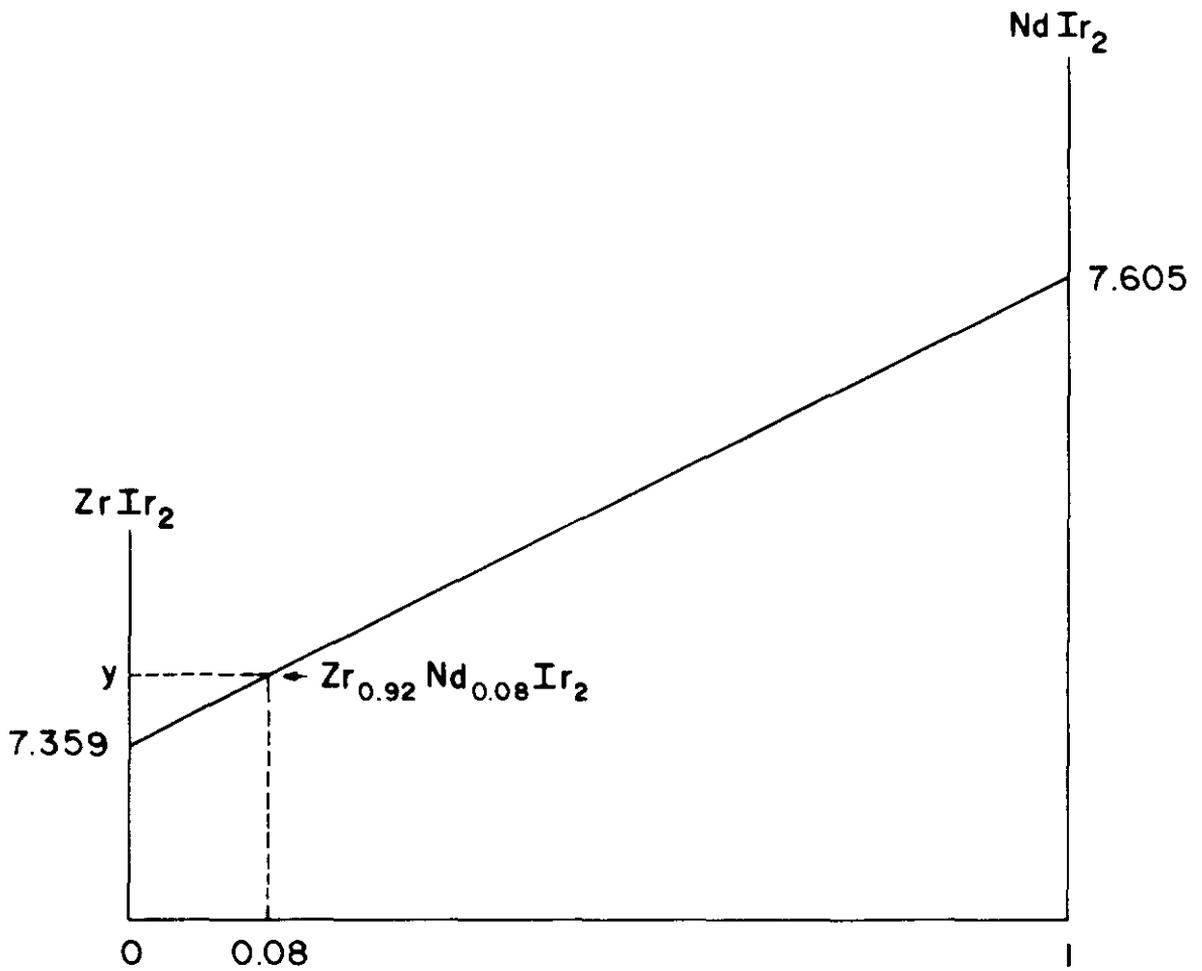


FIGURA 13: na ordenada temos os valores dos parâmetros de rede dos dois compostos a serem misturados e na abcissa, que não se encontra em escala, o valor da concentração dos compostos.

nética, podendo então fazer os cálculos seguintes para acharmos a razão dos parâmetros de troca, sem que haja aproximação ao tomarmos as densidades de estado da matriz supercondutora com Gd ou Nd iguais.

III.2 - "MEDIDAS DE T_c "

Nossas medidas de T_c foram realizadas com o equipamento descrito anteriormente, no composto $ZrIr_2$ que tem temperatura de transição de 3.95K quando na ausência de impurezas magnéticas, com o objetivo de acompanharmos o decréscimo de T_c com a concentração da impureza magnética da terra rara (Gd ou Nd). Para tal foram feitas amostras segundo o método já descrito, do tipo $Gd_xZr_{1-x}Ir_2$ onde x é dado em porcentos e vale:

$$x = 2; 4; 6; 8; 10; 12; 16\%$$

observando-se então uma diminuição linear da temperatura de transição com o aumentada concentração de impureza, para baixas concentrações, como pode ser visto na figura 14.

Para x maior que 12% não foi mais detetada a transição supercondutora, dentro dos nossos limites de temperatura, o que era de se esperar, uma vez que é conhecido o fato de que o aumento da concentração da impureza magnética pode levar a completa destruição da supercondutividade.

De semelhante modo, foram feitas amostras de
 $Nd_xZr_{1-x}Ir_2$ com x dado em porcentos:

$$x = 2; 4; 8; 12; 14; 16\%$$

observando-se também um decréscimo linear da temperatura de transição supercondutora em função da concentração para x pequeno como vemos na figura 14, mas com um comportamento diferente do apresentado pela impureza de Gd para concentrações maiores. O que se ve para altas concentrações não é destruição total dos efeitos da supercondutividade, mas sim uma estabilização da temperatura crítica com o aumento da concentração de Nd.

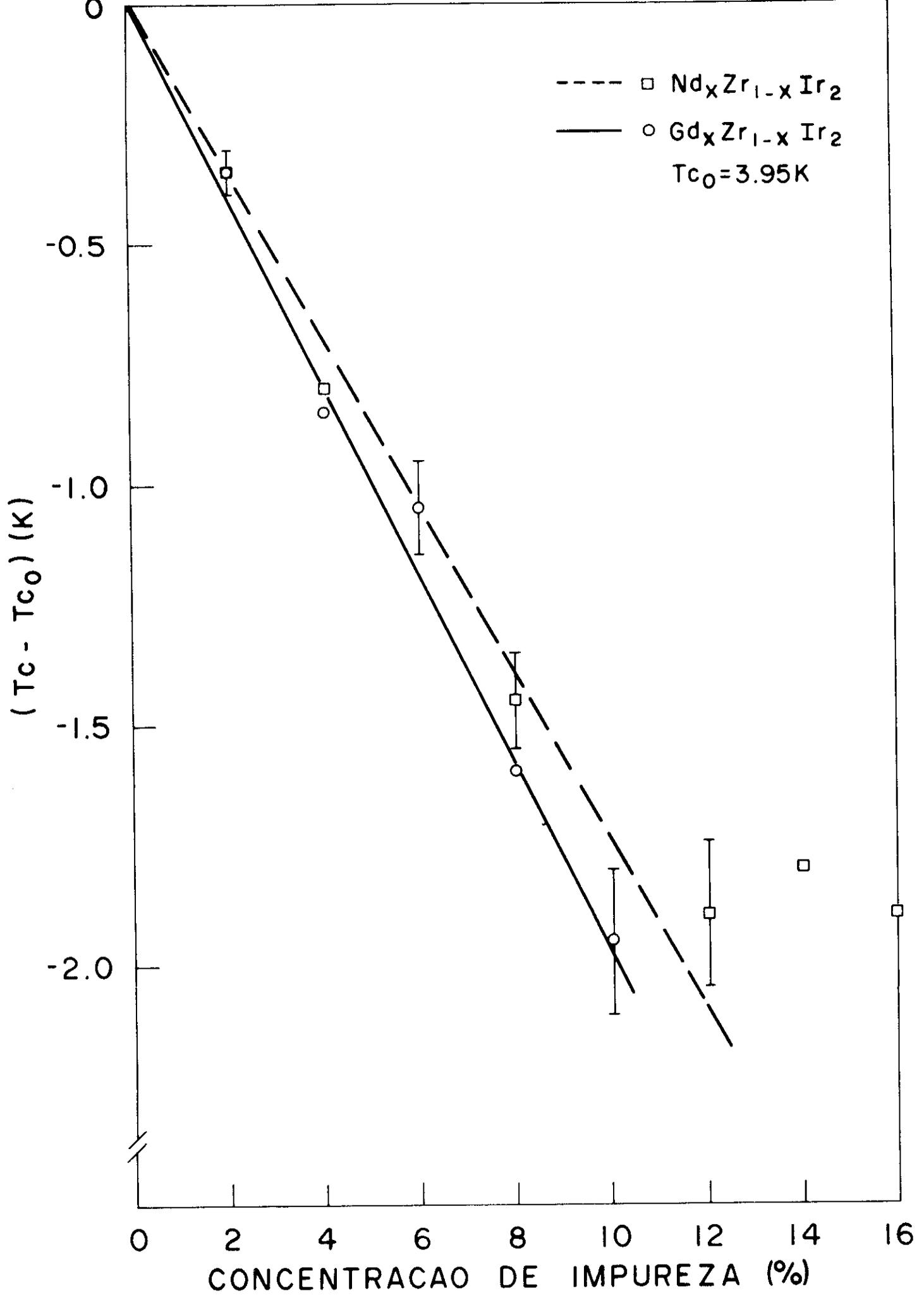


FIGURA 14: variação de T_c contra concentração de impurezas de Nd ou Gd.

Segundo estudamos na introdução teórica, efeitos de campo cristalino também agem nos níveis da impureza magnética, afetando sua interação com os elétrons de condução, podendo haver comportamentos diferentes daqueles previstos por Abrikosov e Gor'kov. Se fazemos uma consulta aos diagramas de separação de níveis através de campo cristalino no artigo de Lea, Leask e Wolf (1962), nos vemos que o nível fundamental do Nd^{+++} , $J = 9/2$, se abre em três níveis devido ao campo cristalino: um Γ_6 e dois Γ_8 . Segundo os autores podemos ter duas configurações para a disposição dos níveis. A primeira que teria o Γ_6 como nível fundamental e os dois Γ_8 como primeiros níveis excitados ou então a segunda possibilidade que seria um Γ_8 como nível fundamental, com Γ_8 e Γ_6 como primeiros estados excitados.

Nós temos duas razões para crer que a primeira hipótese é a correta. Primeiro porque vimos a ressonância (EPR) de Nd em $ZrIr_2$, que não é vista se o estado fundamental for um Γ_8 e segundo pelo valor de g obtido que é típico de um nível Γ_6 .

Dessa forma somos levados a acreditar que o comportamento da curva de $T_C \times x$ para o Nd é devido em parte ao efeito de campo cristalino que separa o nível $J = 9/2$ em três níveis Γ_6 , Γ_8 e Γ_8 . Comparando os nossos resultados com as previsões feitas na figura 3 e 4, vê-se que existe uma certa diferença entre eles o que pode ser explicado pelo fato de que a teoria foi feita para casos simplificados onde não se leva em conta outras interações e calcula-se também somente a influência do primeiro estado excitado enquanto nós temos um caso mais complexo que deve ser analisado separadamente para que possamos avaliar mais cuidadosamente os efeitos do campo cristalino.

Observando-se o comportamento linear da curva de $T_C \times x$, podemos como foi comentado no início, obter a razão dos parâmetros de troca do Gd e Nd na matriz de $ZrIr_2$. Utilizando-se as fórmulas I.3.3 a e b e os valores seguintes:

$$Nd \dots\dots\dots J = 9/2 \qquad g = 8/11$$

Gd..... S = 7/2

chegamos à relação:

$$\frac{J_{ex}^{Nd}}{J_{ex}^{Gd}} = 2.7 \pm 0.2$$

que semelhantemente será obtida através da técnica de EPR podendo então comparar mesmas quantidades utilizando técnicas totalmente diferentes.

III.3 - "MEDIDAS DE EPR"

A técnica de ressonância magnética é talvez a mais sensível das técnicas de espectroscopia conhecidas. Em outras técnicas como difração de neutrons ou raio-x, utilizam-se compostos com alguns porcentos (1% a 10%) de impurezas para que se obtenha uma boa leitura de dados, considerando-se essas quantidades como baixas concentrações, não se levando em conta como de muita importância as mudanças provocadas no composto. Enquanto isso em EPR as concentrações são da ordem de 100 a 1000 PPM chegando-se eventualmente a 1% onde já se pode notar efeitos da interação spin-spin da impureza magnética. Por essa razão, o fato de aumentarmos a concentração de impureza para conseguirmos maior intensidade de sinal acompanha-se desse inconveniente.

Na realização de medidas de EPR, usamos algumas amostras que havíamos utilizado em medidas de T_c , não são para mantermos uma sistemática de trabalho como também para testarmos a qualidade das amostras. Além dessas coube-nos ainda prepararmos outras que possuíam interesse. Portanto foram medidas amostras de $Nd_xZr_{1-x}Ir_2$ com valores de x dados em porcentos:

$$x = 0.45; 0.9; 2.0; 4.0\%$$

A ressonância de Nd em $ZrIr_2$ aparece em $g = 2.665$, com características não muito boas, isto é, uma largura de linha relativamente grande e de baixa intensidade, bem como uma segunda linha de ressonância montada sobre ela que aumentava com a concentração a partir de 0.9% e tomava conta de todo o espectro, deslocando-se para altos campos com o aumento da concentração de Nd.

Consultando o artigo de Moon e outros (1964), nós vemos que o Nd metálico tem um ordenamento magnético do tipo antiferromagnético à temperatura do He líquido. Dessa forma poderíamos supor a existência

de "clusters" com o aumento da concentração do Nd ocasionando a formação de domínios antiferromagnéticos, responsável pelo deslocamento da linha para altos campos magnético.

Tudo isso nos impediu de realizarmos medidas a altas temperaturas (acima de 4.2K) bem como o fato de que o sistema para altas temperaturas é menos sensível do que o utilizado comumente. Também não nos foi possível baixar muito a temperatura porque atingíamos a região da transição supercondutora onde é praticamente impossível acompanhar a linha de ressonância.

No caso do Nd fizemos variação da temperatura para avaliarmos as alterações na largura de linha e dessa forma obtermos o valor do Korringa que pode ser visto na tabela número III.3.1

TABELA III.3.1

SISTEMA	X	g-T(K)	a(gauss)	b(G/K)	temps.(K)
$Gd_xZr_{1-x}Ir_2$	0.01	2.001(20)	430^{+40}_{-40}	$6.7^{+0.5}_{-0.5}$	20 - 55
	0.05	2.005(15)	264^{+20}_{-20}	$9.5^{+0.6}_{-0.6}$	15 - 60
	0.10	2.002(25)	140^{+40}_{-40}	$7.8^{+0.9}_{-0.9}$	25 - 70
$Nd_xZr_{1-x}Ir_2$	0.0045	2.665(3.9)	125	90	3.9-4.15
	0.0090	2.447(3.9)	190	100	3.8-4.15

Para a liga de $Gd_xZr_{1-x}Ir_2$ nós utilizamos x com os seguintes valores em porcentos:

$$x = 0.01; 0.1; 0.5; 1; 2; 4; 5; 10\%$$

A linha de ressonância do Gd em $ZrIr_2$ é bastante intensa o que nos permitiu realizar medidas até 70K, a várias concentrações, o que pode ser visto na figura 15. As linhas são bastante largas e apresentam nitidamente efeitos de interação entre os spins da impureza pela curvatura apresentada no gráfico de ΔH versus temperatura que deveria ser linear como é previsto pela relação de Korringa.

Como podemos notar do gráfico, o sistema não é engarrafado uma vez que o valor do Korringa não varia com a concentração da impureza, nem tampouco foi observada variação de g com a temperatura, de forma que na expressão do deslocamento de g $\Delta g \sim \Delta g_0$, donde podemos também concluir que o sistema não é engarrafado e $\delta_{ei} \gg \xi_{ei}$.

O valor do Korringa é medido pela inclinação da parte linear da curva de $\Delta H \times T$. O valor de g apresentado na tabela III.3.1 foi tomado para a temperatura na qual a linha de ressonância é a mais estreita por que permite maior precisão.

Utilizando-se então da equação I.2.9 para o caso do Nd que possui:

$$J = 9/2 \quad g = 8/11$$

e $g_{eff} = 2.665$ obtido da tabela III.3.1 e da equação I.2.4 para o Gd que possui $S = 7/2$, obtemos a seguinte razão:

$$\frac{J_{ex}^{Nd}}{J_{ex}^{Gd}} = 3.2 \pm 0.3$$

Comparando esse resultado com o obtido através de medidas de temperatura crítica, vemos que são iguais dentro do erro experimental, o que nos leva a concluir que sendo o valor do parâmetro de troca

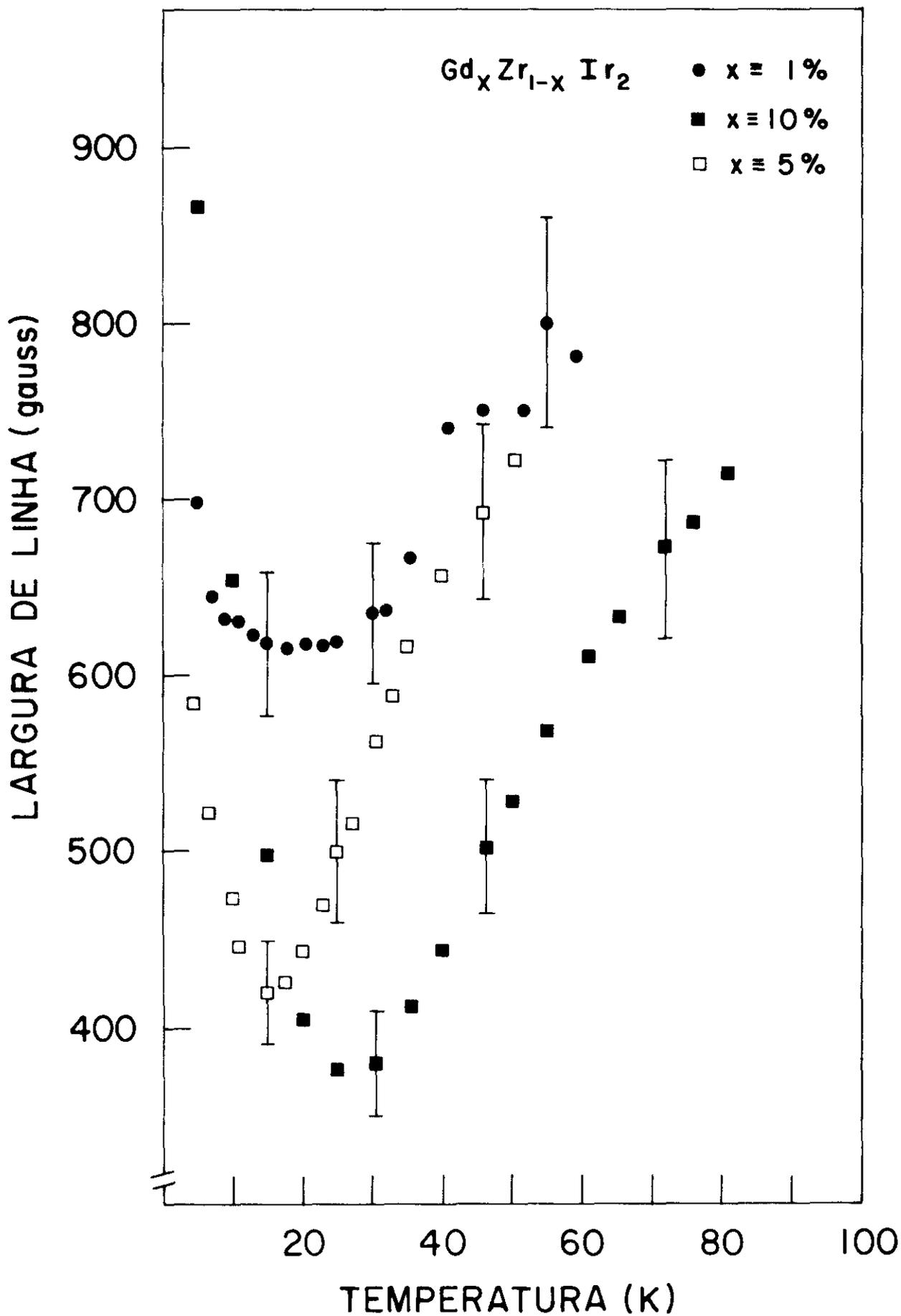


FIGURA 15: Largura de linha de EPR em função da temperatura para compostos de $ZrIr_2$ com impureza de Gd.

utilizado na expressão do Korringa calculado sobre o valor médio de q , onde q é a diferença entre os momentos do elétron antes e depois do espalhamento, esse é também o processo que ocorre na quebra da supercondutividade, ao invés do que ocorre para o parâmetro de troca calculado com $\bar{q} = 0$, como acontece no deslocamento de g .

Portanto todos os valores de \bar{q} entram no espalhamento dos pares de Cooper e não somente os com $\bar{q} = 0$.

Com isso, conseguimos chegar a resultados concordantes através de técnicas completamente diferentes, e testar os modelos existentes para explicar os diversos fenômenos que ocorrem em matrizes supercondutoras com impurezas de terras raras.

III.4.- "MEDIDAS DE H_c "

O equipamento construído nos permite também realizar medidas de campo magnético que provocam a destruição da supercondutividade ao penetrar na amostra no estado de vórtices em função da temperatura.

O espectro obtido com $Gd_{0.04}Zr_{0.96}Ir_2$ pode ser observado na figura 16, onde na abcissa temos a varredura de campo magnético - de 0 a 10Kgauss com campo central de 5 Kgauss. Nas coordenadas temos a intensidade da transição supercondutora em valores arbitrários de tensão. Junto a cada linha do espectro vemos a temperatura correspondente, variando de 2.4 K a 1.5K.

Um gráfico de $H_c \times T_c$ referente a esses dados pode ser visto na figura 17 onde observamos uma região de comportamento quase linear para campos baixos, bem como uma estabilização da curva para campos altos e temperaturas de 1.6 e 1.5K que é o comportamento comumente encontrado.

Infortunadamente, dois problemas dificultam a realização das medidas. Um deles é o alto valor de campo magnético que vai sendo necessário ao baixarmos a temperatura para haver a completa destruição da supercondutividade; concorrendo também para isso o fato de que a largura da transição, nesse caso medida em gauss, aumenta consideravelmente com o decréscimo da temperatura a ponto de têmos linhas como a de 1.5K que toma quase toda a extensão do espectro. Colabora também para o alargamento da transição, quando medimos T_c a campo nulo portanto medindo a largura da transição em temperaturas, o acréscimo na concentração da impureza magnética, indo de décimos de grau até valores da ordem de um grau Kelvin.

Durante as medidas de H_c nós enfrentamos problemas que não sabemos a que atribuir, uma vez que a grande maioria das amostras apresentava distorções nos espectros de campo magnético não havendo razão -

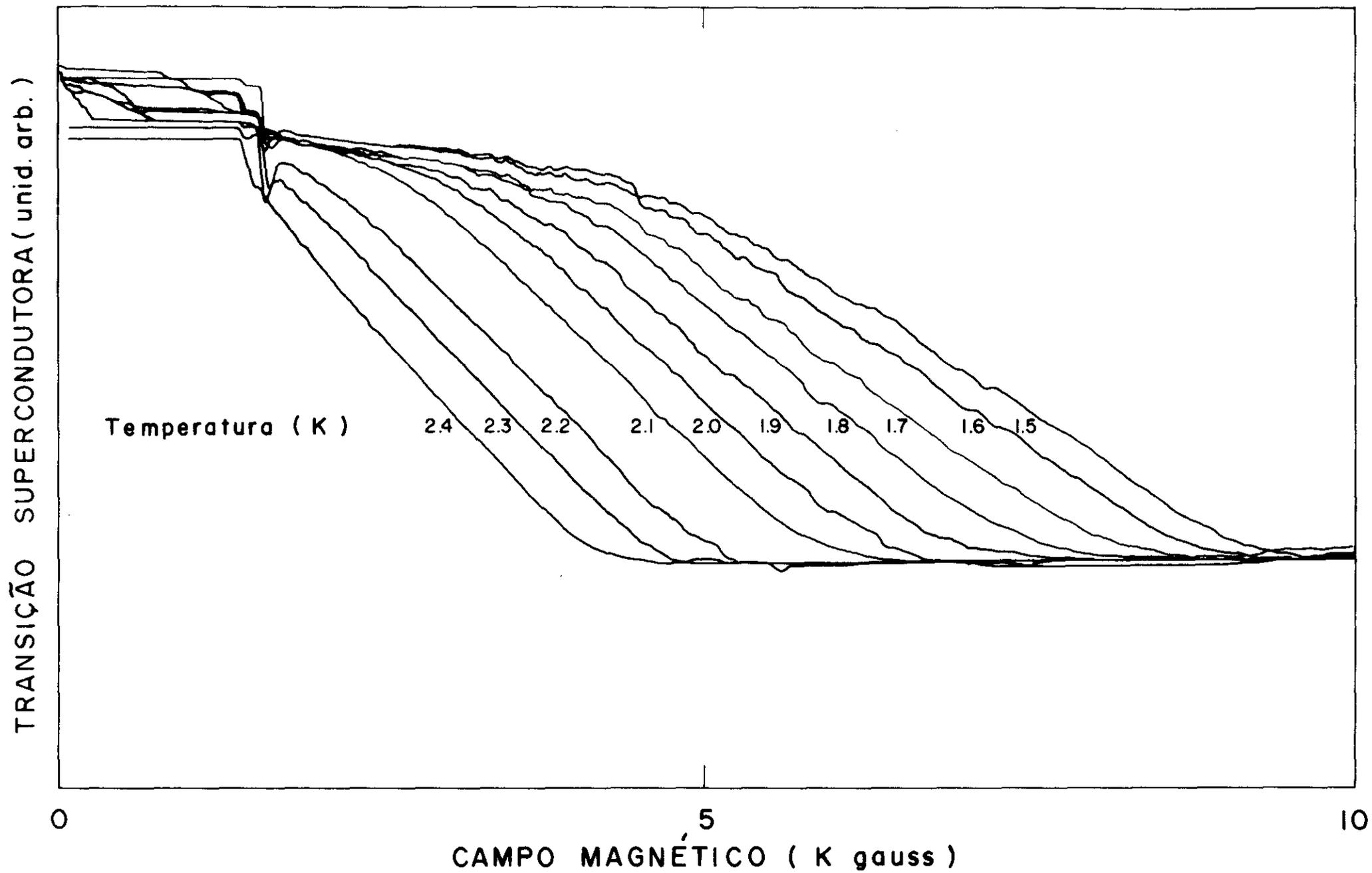


FIGURA 16: Espectro de medidas de campo crítico.

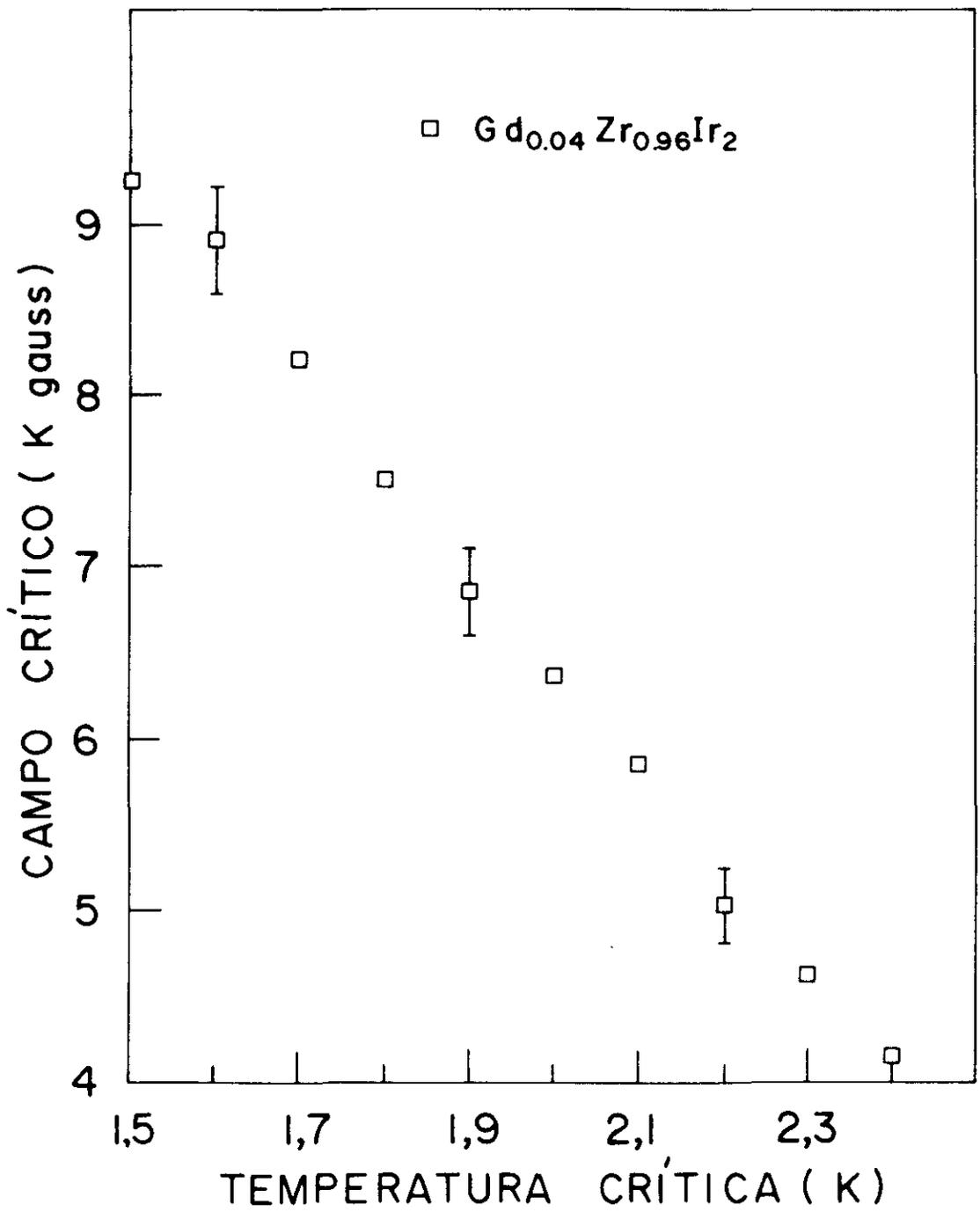


FIGURA 17: gráfico de campo crítico em função da - temperatura crítica num supercondutor do tipo II com impureza magnética de terra rara, No caso o sistema utilizado foi $Gd_{0.04}Zr_{0.96}Ir_2$.

plausível para justificar o fato, uma vez que outras medidas ou medidas realizadas com outras técnicas testificavam da qualidade das amostras.

"BIBLIOGRAFIA"

- 1- ABRAGAM, A. e B. Bleaney "Electron Paramagnetic Resonance of -
Transition Ions".
- 2- ABRIKOSOV, A. A. e L. P. Gor'kov Zh. Eksp. Tor. Fiz. 39, 1781 (1960)
- Soviet Physics JETP 12, 1243 (1961).
- 3- ANDERSON, P. W. Phys. Chem. Solids 11, 26 (1959).
- 4- ANDERSON, P. W. Phys. Rev. 124, 41 (1961).
- 5- AZAROFF, L. V. e M. J. Buerger "The Powder method in x-ray crys-
talography".
- 6- BARDEEN, J., L. N. Cooper e J. R. Schrieffer Phys. Rev. 108, 1175
(1957).
- 7- BUCHER, E. ; K. Andres; J. P. Maita e G. W. Hull Jr. Helv. Phys. -
Acta 41, 723 (1968).
- 8- BURR, C. R. e R. Orbach Phys. Rev. Letters 19, 1133 (1967).
- 9- CLOGSTON, A. M.; B. T. Mathias; M. Peter e H. J. Williams; E. Corens-
wit e R. C. Scherwood Phys. Rev. 125, 541 (1962).
- 10- DWIGHT, A. E. Trans. Am. Soc. Metals 53, 479 (1961).
- 11- ELIOTT, R. P. "Constitution of Binary Alloys. First supplement"
- 12- FRIEDEL, J. e P. F. Castellan J. Phys. Radium 17, 21 (1956).
- 13- FRIEDEL, J. Can. J. Phys. 34, 1190 (1956).
- 14- FRIEDEL, J. J. Phys. Radium 19, 573 (1958)
- 15- FRIEDEL, J. Suppl. Nuovo Cimento VII, 287 (1958).
- 16- FULDE, P.; L. L. Hirst e S. Luther Z. Physik 230, 155 (1970).
- 17- FULDE, P. e H. Peschel Advances in Physics 21, 89 (1972).
- 18- DE GENNES, P. G. e G. Sarma J. Appl. Phys. 34, 1380 (1963).

- 19- HASEGAWA,H. Prog. of Theoretical Phys. 21, 483 (1959).
- 20- HERRING,C. Suppl. Physica 24, (September, 1958).
- 21- KELLER,J. e P.Fulde Jour. Low Temp. Physics 4, 289 (1971).
- 22- KELLER,J. e P.Fulde Jour. Low Temp. Physics 12, 63 (1973).
- 23- KONDO,J. Prog. Theoret. Phys. 32, 37 (1964).
- 24- KORRINGA,J. Physica 16, 601 (1950).
- 25- MATHIAS,B.T.; E.Corenswit e Suhl Phys. Rev. Letters 1, 92--
(1958).
- 26- MOON,R.M.; J.W.Cable e W.X. Koehler Jour. Applied Phys. 35,
1041 (1964).
- 27- MULLER,J. e M.Risi Helv. Phys. Acta 33, 459 (1960).
- 28- LEA,K.R.; J.M.Leask e W.P.Wolf Jour. Phys. Chem. Solids 23,
1381 (1962).
- 29- ORBACH,R. e H.J.Spencer Phys. Letters 26, 457 (1968).
- 30- ORBACH,R.; M.Peter e D.Shaltiel Proc, Conf. on EPR of Magne
tic ions in Metals, Hante-Nendaz, 9, (1973).
- 31- PARKS,R.D. Bull. Am. Phys. Soc. 7,.322 (1962).
- 32- POOLE,C.P. "Electron Spin Resonance".
- 33- RADO,G.T. e H.Suhl "Magnetism" vol.V, 289 (1973).
- 34- SCHRIEFFER,J.R: e P.A.Wolf Physical Rev. 149, 491 (1966).
- 35- SLICHTER,P.C. "Principles of Magnetic Resonance".
- 36- SUHL,H. e B.T. Mathias Phys. Rev. 114, 977 (1959).
- 37- SUHL,H. e B.T. Mathias Phys. Rev. 114, 977 (1959).
- 38- YOSIDA,K Phys. Rev. 106, 893 (1957).